# Ueber die Oxime des m-Methyl-benzils

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

einer

Hohen Naturwissenschaftlichen Fakultät

der

Eberhard-Karls-Universität

zu

Tübingen

Vorgelegt

von

HANS OTTO KAUFFMANN

aus Stuttgart

1926

Druck der Buchdruckerei Eugen Göbel in Tübingen

*/11550

Referent:
Professor Dr. Meisenheimer
25. November 1926

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Meinen Eltern

in Dankbarkeit!

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41550010_0142

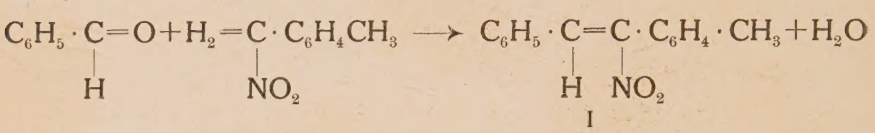
# Einleitung.

In einer Reihe von Untersuchungen haben J. Meisenheimer und seine Mitarbeiter[1]) die Konstitution der Oxime des Benzils von neuem geprüft. Die experimentellen Ergebnisse dieser Arbeiten führten zu einer von Grund auf geänderten Verteilung der Raumformeln auf die einzelnen Benziloxime. Als besonders fruchtbringend erwies sich dabei die Verwendung eines unsymmetrisch substituierten Benzils, des p-Methoxy-benzils. Von diesem sind vier Monoxime und vier Dioxime theoretisch denkbar. Es ist gelungen, sämtliche möglichen Formen darzustellen; ihre Untersuchung ergab einen bemerkenswerten Einfluß des Substituenten auf die Stabilität der einzelnen Oxime. Um Gesetzmäßigkeiten aufzufinden, war die Heranziehung weiterer substituierter Benziloxime von Interesse; die vorliegende Arbeit behandelt Oxime des m-Methylbenzils.

[1]) J. Meisenheimer und K. Weibezahn, B. 54, 3195 (1921); J. Meisenheimer B. 54, 3206 (1921); J. Meisenheimer und W. Lamparter, B. 57, 276 (1924); J. Meisenheimer, H. Lange und W. Lamparter, A. 444, 94 (1925); Diss. Udo v. Kummer, Tübingen, 1926.

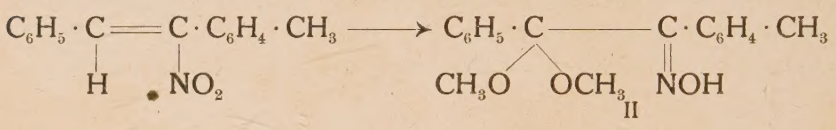
# Theoretischer Teil.

Zur Darstellung der Monoxime des 3-Methyl-benzils wurde der Weg über das 3'-Methyl-7'-nitrostilben (I) eingeschlagen, welches nach E. Knoevenagel und L. Walter[1]) aus m-Tolyl-nitromethan erhalten wurde:



I

Unter dem Einfluß von methylalkoholischem Kali läßt sich das 3'-Methyl-7'nitrostilben in das $\alpha_2$-3'-Methylbenzil-7'-oxim-7,7-dimethylacetal überführen[2]):



II

Durch Abspaltung der Acetalgruppe erhält man ein m-Methylbenzilmonoxim, das die Oximidogruppe an dem in Nachbarschaft des m-Tolylrestes stehenden Kohlenstoffatom trägt. Damit ist der Sitz der Oximidogruppe für die Monoxime festgelegt.

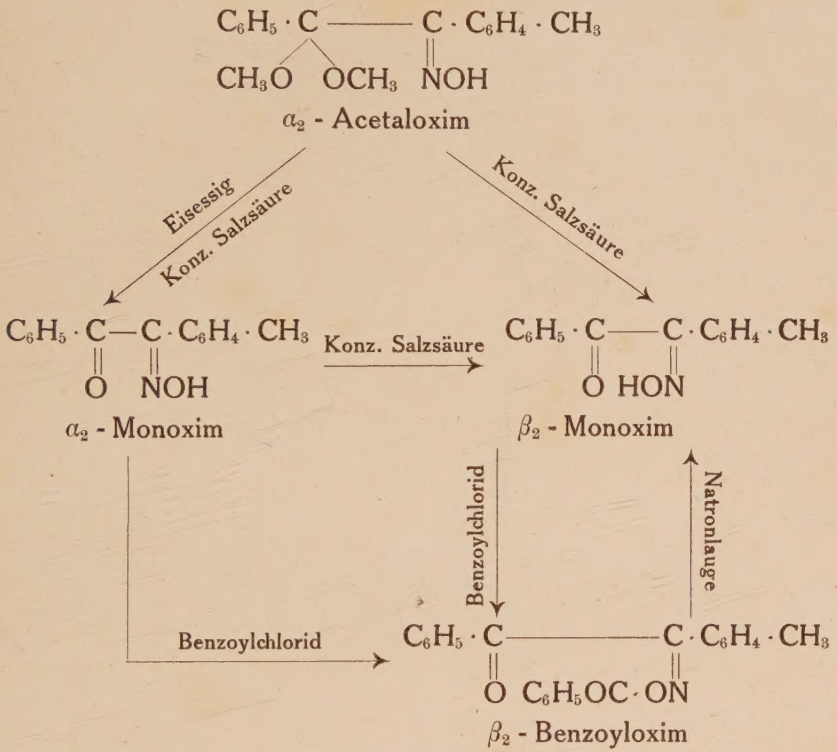
Die Darstellung des zur Kondensation zum 3'-Methyl-7'-nitrostilben verwendeten m-Tolylnitromethans nach W. Wislicenus und H. Wren[3]) wurde in verschiedenen Punkten verbessert. Trotz ziemlich großer Reinheit der Ausgangsmaterialien legte uns die Kondensation beträchtliche Schwierigkeiten in den Weg. Während sie bei sämtlichen bisher zu Oximen verarbeiteten Nitrostilbenen glatt und anstandslos verlief, scheint eine m-ständige Methylgruppe, sowohl im Kern der einen als auch im Kern der

[1]) B. **37**, 4509 (1904).

[2]) J. Meisenheimer und L. Jochelson, A. **355**, 278 (1907)

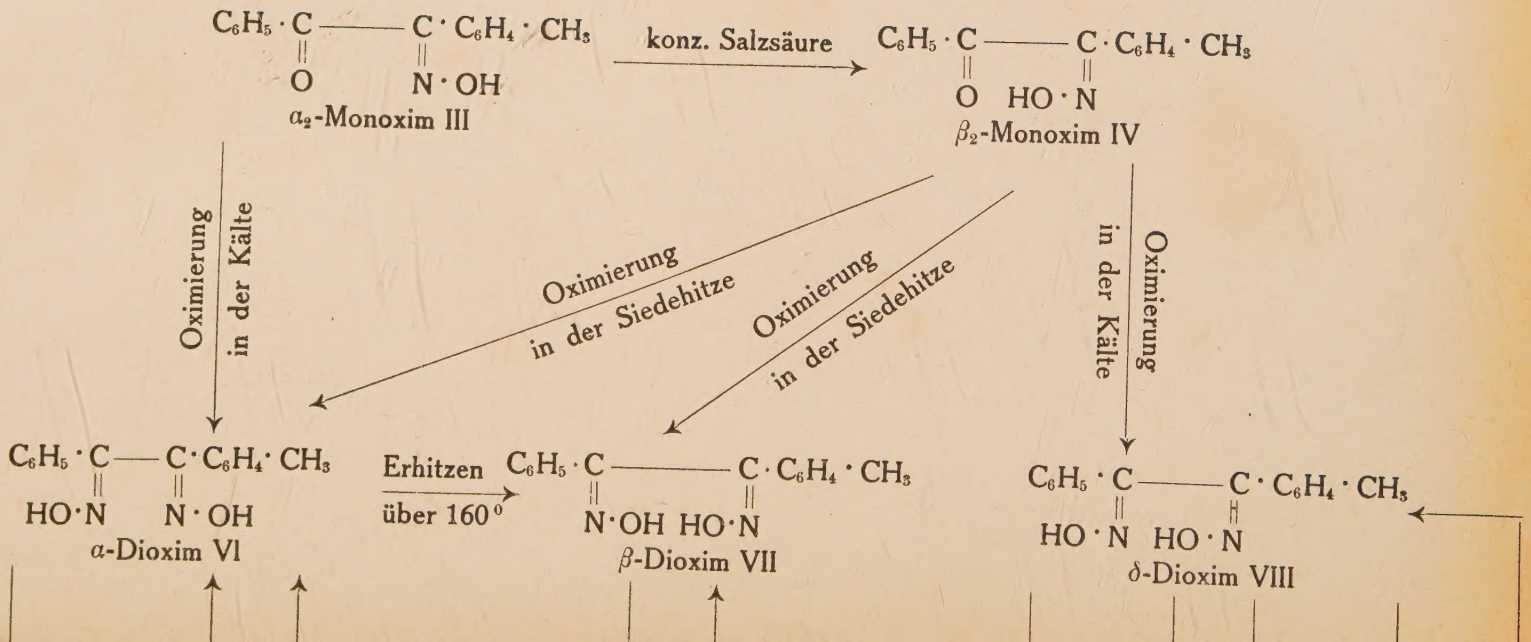
[3]) B. **38**, 502 (1905); vgl. auch Diss. von H. Wren, Tübingen (1904).

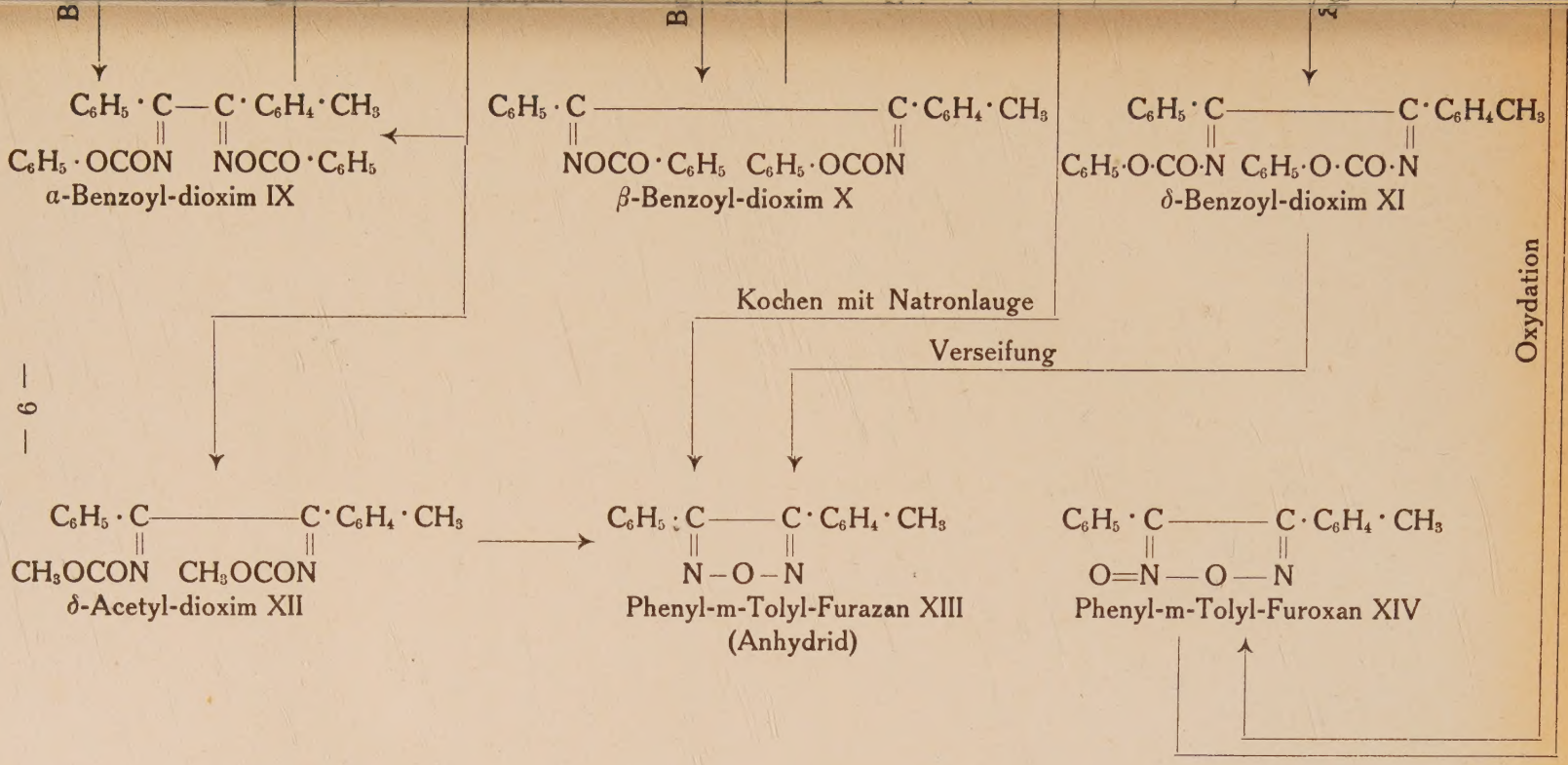
anderen[1]) Komponente die Bildung und die Ausbeute des Nitrostilbens sehr ungünstig zu beeinflussen. Die Kondensation nahm zwar, äußerlich betrachtet, einen ganz normalen Verlauf: es schied sich Wasser ab, und die Reaktionsflüssigkeit färbte sich dunkel. Dabei blieb es aber. Kristalle erschienen zunächst nicht, auch nachdem die überschüssigen Komponenten entfernt worden waren. Erst




nach vielen vergeblichen Versuchen führte die Aufarbeitung einer Kondensation aus unbekannten Gründen zur Kristallisation eines erhaltenen Öles, und bei weiteren Versuchen zeigte sich, daß nur dann Kristalle bei der Kondensation in gewünschter Weise auftreten, wenn das Reaktionsgemisch im Dunkeln steht und einen Impfkristall enthält. Doch überstieg die Ausbeute nie 70 %, während die analogen Kondensationen oft fast quantitativ verliefen.

[1]) Diss. von W. Jellinghaus, Tübingen, 1926.


$C_6H_5 \cdot C(=O) - C(=N \cdot OH) \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$
$\alpha_2$-Monoxim III
konz. Salzsäure
$C_6H_5 \cdot C(=O) - C(=N \cdot OH) \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$
$\beta_2$-Monoxim IV
Oximierung in der Kälte
Oximierung in der Siedehitze
Oximierung in der Siedehitze
Oximierung in der Kälte
$C_6H_5 \cdot C(=HO \cdot N) - C(=N \cdot OH) \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$
$\alpha$-Dioxim VI
Erhitzen über 160°
$C_6H_5 \cdot C(=N \cdot OH) - C(=HO \cdot N) \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$
$\beta$-Dioxim VII
$C_6H_5 \cdot C(=HO \cdot N) - C(=HO \cdot N) \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$
$\delta$-Dioxim VIII


B
B
Reduktion
Oxydation
Kochen mit Natronlauge
Verseifung
C6H5 · C — C · C6H4 · CH3
C6H5 · OCON NOCO · C6H5
α-Benzoyl-dioxim IX
C6H5 · C — C · C6H4 · CH3
NOCO · C6H5 C6H5 · OCON
β-Benzoyl-dioxim X
C6H5 · C — C · C6H4CH3
C6H5·O·CO·N C6H5·O·CO·N
δ-Benzoyl-dioxim XI
C6H5 · C — C · C6H4 · CH3
CH3OCON CH3OCON
δ-Acetyl-dioxim XII
C6H5 · C — C · C6H4 · CH3
N – O – N
Phenyl-m-Tolyl-Furazan XIII
(Anhydrid)
C6H5 · C — C · C6H4 · CH3
O=N — O — N
Phenyl-m-Tolyl-Furoxan XIV

Dagegen vollzog sich die Schmelze unseres Nitrostilbens mit methylalkoholischem Kali mit sehr zufriedenstellender Ausbeute. Das erhaltene Acetaloxim kristallisiert aus Methylalkohol, in dem es kalt sehr schwer löslich ist, in rein weißen Nadeln vom Schmelzpunkt 176° aus.

Die Verseifung des Acetaloxims führt mit Eisessig zum α-Monoxim, mit konz. Salzsäure zunächst auch zum α-Monoxim, und bei längerer Einwirkung der Salzsäure durch Umlagerung zum β-Monoxim. Bei der Behandlung des Acetaloxims mit Eisessig mußte sehr lang erhitzt werden, damit überhaupt eine Einwirkung erkannt werden konnte, das halbfeste Reaktionsprodukt bestand selbst nach recht langem Erwärmen noch zum größten Teil aus unverändertem Acetaloxim. Es empfiehlt sich weit mehr, die Überführung in das α-Monoxim mit konz. Salzsäure vorzunehmen; es gelingt ohne Schwierigkeit, die Reaktion zu unterbrechen, bevor sich das zunächst entstandene α-Monoxim in die stabile β-Form umgelagert hat. Das so erhaltene α-Monoxim ist äußerst labil, es lagert sich schon bei geringem Erwärmen in einem indifferenten Lösungsmittel in die isomere Form um, quantitativ erfolgt dies beim Behandeln mit siedendem Alkohol oder mit konz. Salzsäure in der Kälte.

Das stabile $\beta_2$-Oxim entsteht glatt aus dem Acetaloxim mit konz. Salzsäure bei längerer Einwirkung; es ist in den meisten organischen Lösungsmitteln ziemlich leicht löslich und schmilzt bei 122°.

In wässeriger Natronlauge sind die beiden Oxime verschieden schwer löslich: das α-Oxim viel leichter und mit tiefer gelber Farbe als das Isomere.

Die Umwandlung des α-Monoxims in sein Acetyl- oder Benzoylderivat gelang nicht, sondern es wurde stets das Derivat des β-Monoxims erhalten. Der übliche Nachweis der Zugehörigkeit zur α-Reihe (Verseifung des Acyl-Derivates zu Nitril und 2 Mol Säure[1]) konnte daher nicht vorgenommen werden. Dieses Verhalten ist eine Folge des unbeständigen Charakters des α-Monoxims. Daß aber die vorliegende Substanz wirklich das $\alpha_2$-Oxim darstellt, geht aus der Analyse und vor allem aus ihren Eigenschaften eindeutig hervor: der Schmelzpunkt des Präparates liegt

[1]) J. Meisenheimer und H. Lange, B. 57, 283 (1924).

niedriger als der des $\beta_2$-Oxims (Schmp. 122°), nämlich bei 83°, die Mischprobe mit $\beta_2$-Oxim gibt eine bedeutende Depression des Schmelzpunkts, ferner liefert es bei der Oximierung das $\alpha$-Dioxim, das wieder durch seinen hohen Schmelzpunkt, sein Benzoylderivat und dessen Verseifung charakterisiert ist, und schließlich läßt es sich leicht in die isomere Form umlagern, in das $\beta_2$-Oxim.

Für die Darstellung der Dioxime des m-Methylbenzils sind die Monoxime zugrunde gelegt worden. Die Gewinnung des $\alpha$-Dioxims aus $\alpha_2$-Monoxim, des $\delta$-Dioxims aus $\beta_2$-Monoxim, ferner die des $\beta$-Dioxims durch Umlagerung des $\alpha$-Dioxims war vorauszusehen (s. die Formelbilder Seite 5), und nur experimentelle Schwierigkeiten konnten der Darstellung im Wege stehen. Das vierte Dioxim war auf diesem Wege nicht zu erreichen; zu erwarten ist aber, daß es sich aus dem stellungsisomeren $\beta$-Oxim des 3-Methyl-benzils, dem $\beta_1$-3-Methylbenzil-7-oxim gewinnen läßt.

Die Oximierung des $\alpha$-Monoxims wurde in alkalischer Lösung vorgenommen. Das mit Kohlensäure ausgefällte $\alpha$-Dioxim ist in Alkohol sehr schwer löslich und besitzt von den drei dargestellten Dioximen den höchsten Schmelzpunkt. Durch Erhitzen auf 160° lagert es sich in kurzer Zeit in das $\beta$-Dioxim um, dagegen nicht beim Kochen mit 2n-Natronlauge. Merkwürdigerweise entsteht das $\alpha$-Dioxim auch bei der Oximierung des $\beta_2$-Monoxims in der Siedehitze, allerdings nur als Nebenprodukt, während in der Hauptsache, wie zu erwarten, das $\beta$-Dioxim auftritt. Dieses $\beta$-Dioxim ist das stabilste der Dioxime, sein Schmelzpunkt liegt bei 150°. Die auffallende Beständigkeit des $\alpha$-Dioxims gegen kochendes Alkali gab zunächst Veranlassung, dieses Dioxim für die $\beta$-Form zu halten. Erst als später aus dem $\alpha_2$-Monoxim dasselbe Dioxim hergestellt wurde, und sich in den Mutterlaugen bei der Oximierung des $\beta_2$-Monoxims noch ein anderes Dioxim — eben das $\beta$-Dioxim — fand, fiel diese Vermutung weg.

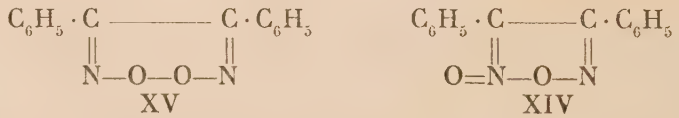
Sowohl das $\alpha$-Dioxim wie auch das $\beta$-Dioxim liefern gut kristallisierende Dibenzoylderivate, deren Schmelzpunkte bei 185°, bzw. bei 141° liegen. Bei der Verseifung mit Natronlauge erhält man die zugehörigen Dioxime zurück, das $\alpha$-Dioxim fast quantitativ, wogegen bei der Verseifung des Dibenzoyl-$\beta$-Dioxims eine weitgehende vollständige Spaltung[1]) (zu etwa 40 %) eintritt.

[1]) Vgl. J. Meisenheimer und W. Lamparter, B. 57, 280 (1924).

Ein drittes Dioxim wird durch vorsichtige Oximierung des $\beta$-Monoxims in der Kälte entsprechend dem $\alpha$-Dioxim erhalten. Es fällt wie die meisten „amphi"-Dioxime aus der alkalischen Lösung mit verd. Mineral- oder Kohlensäure stets als voluminöser Niederschlag aus, der sich beim Abfiltrieren als klebrig erweist, sich daher nicht auswaschen läßt und erst nach längerem Stehen im Vakuumexsikkator erhärtet. Dieses Verhalten ist vermutlich auf eine Hydratbildung [1]) zurückzuführen. Es kristallisiert aus Benzol ebenso wie das $\beta$-Dioxim benzolhaltig aus; außerdem bildet es ein schwer lösliches Di-Natriumsalz, über welches eine weitgehende Reinigung erzielt werden kann.

Seiner Entstehung und seinen Eigenschaften nach handelt es sich bei diesem Dioxim um eine „amphi"-Form, und zwar um das $\delta$-Dioxim (VIII) [2]).

Bei den Benziloximen besteht nur die Möglichkeit einer einzigen amphi-Form, sie wurde von K. v. Auwers und V. Meyer [3]) zum erstenmal dargestellt und als „syn"-Dioxim aufgefaßt. Die leichte Anhydridbildung, welche die Autoren bei dem neuen Dioxim feststellten, führte zu dieser Erklärung. Dazu kam noch, daß A. Angeli [4]) bei der vorsichtigen Reduktion des Diphenylglyoximperoxyds das $\gamma$-Benzildioxim erhielt und dieses auch wieder zum ersteren oxydieren konnte. Die Frage nach der Konstitution des Diphenylglyoximperoxyds war bis vor kurzem noch strittig. Vor allem standen sich zwei Auffassungen gegenüber: handelt es sich bei dieser Substanz wirklich um ein Peroxyd (XV), oder aber muß ihr ein asymmetrischer Bau (XIV) zugesprochen werden?



XV XIV

Die Formel Angelis (XV) mit der Peroxydbrücke läßt bei der Reduktion ein symmetrisch gebautes syn-Dioxim erwarten. Die Formel XIV, die „Furoxanformel", haben H. Wieland und

[1]) Vgl. Diss. von W. Lamparter, Tübingen, 1926, Seite 21—22.
[2]) Vgl. A. 444, 107 (1925).
[3]) B. 22, 705 (1889).
[4]) B. 25, 1960 (1892); G. 22, II, 451 (1892).

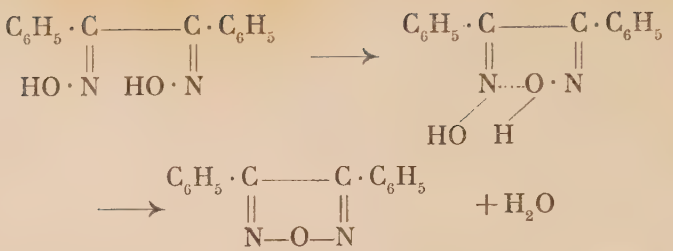
L. Semper[1]) aufgestellt. Die Frage wurde von J. Meisenheimer[2]) zu Gunsten der Furoxanformel entschieden.

Unsere Untersuchungen beschränkten sich auf das δ-Dioxim, dessen Konstitution durch seine Bildungsweise gegeben war. Auffallend ist die große Beständigkeit auch dieses Dioxims (vgl. das α-Dioxim): Während sich das δ-p-Methoxybenzildioxim schon bei geringem Erwärmen mit Benzol oder Alkohol in die β-Form umlagert[3]), das p-Methylbenzildioxim dagegen beim Kochen mit Benzol schon beständiger[4]) ist, verändert sich unser δ-Dioxim erst nach mehrstündigem Kochen mit Natronlauge, dabei entsteht aber keine Spur von β-Dioxim, sondern zum Teil Anhydrid, zum Teil das bei uns ebenfalls relativ stabile α-Dioxim. Diese Tatsache ist recht befremdend; denn nach den Erfahrungen bei den anderen Benziloximen sollte man erwarten, daß beim Oximieren aus dem β-Monoxim zunächst das δ-Dioxim entsteht und dieses sich in der Siedehitze in die β-Form umlagert. Der Versuch zeigt jedoch (vgl. oben), daß das δ-Dioxim sich nicht in das β-Dioxim überführen läßt. — Es bleibt nun übrig, anzunehmen, daß in der Siedehitze aus dem β-Monoxim zunächst δ-Dioxim und β-Dioxim nebeneinander entstehen und daß in zweiter Phase das δ-Dioxim sich in das α-Dioxim umlagert, wie es ja das Experiment bestätigt. Die Frage bleibt offen und kann erst an Hand weiteren experimentellen Materials geklärt werden.

Die Oxydation mit alkalischer Hypochloritlösung verlief fast quantitativ. Infolge seines niedrigen Schmelzpunkts war das Furoxan erst nach längerem Stehen in Eis zur Kristallisation zu bringen. Die Reduktion lieferte δ-Dioxim zurück.

Die amphi-Dioxime der Benzilreihe sind dadurch charakterisiert, daß bei ihnen die Anhydridbildung am leichtesten vor sich geht. Zur Erklärung nimmt J. Meisenheimer[5]) eine vorausgehende Nebenvalenzbindung der einen Hydroxylgruppe an das andere Oxim-Stickstoffatom und darauffolgende Wasserabspaltung an:

[1]) A. **358**, 36 (1908).
[2]) A. **444**, 94 (1925).
[3]) A. **444**, 94 (1925)
[4]) Diss. von Udo v. Kummer, Tübingen, 1926.
[5]) B. **57**, 278 (1924).



Von den Derivaten des $\delta$-p-Methoxybenzildioxims haben J. Meisenheimer und Mitarbeiter[1]) das $\delta$-Acetyldioxim dargestellt, das bei der Verseifung p-Methoxybenzildioxim-anhydrid neben $\alpha$-Dioxim lieferte. Dabei stellten sie fest, daß bereits die Acetylierung des $\delta$-Dioxims mit Essigsäureanhydrid eine teilweise Umlagerung in das $\alpha$-Dioxim zur Folge hatte, daß somit kein reines Acetylderivat vorlag, sondern ein Gemisch aus $\alpha$- und $\delta$-Diacetyldioxim, und daß das Erscheinen des $\alpha$-Dioxims bei der Verseifung so zu erklären ist.

Bei der Darstellung des Acetylderivates gelangte W. Lamparter nur sehr schwierig zu einem kristallisierten Präparat; wir konnten das entsprechende Derivat überhaupt nicht kristallisiert, sondern nur als zähes, farbloses Öl erhalten. Eine tadellos kristallisierende Substanz war jedoch das $\delta$-Benzoyldioxim. Wie die beiden anderen Dibenzoylderivate unserer Dioxime, so ist auch es in Äther — wenn auch etwas leichter — doch immerhin so unlöslich, daß es von den ätherlöslichen Ausgangsmaterialien völlig befreit werden kann und ein Umkristallisieren aus Methylalkohol nur für die Darstellung eines analysenreinen Präparates nötig ist. Die Substanz ist viel stabiler als die andern bisher dargestellten $\delta$-Benzoyldioxime; auch die Anhydridbildung konnte nicht so einfach erreicht werden. Beim Stehenlassen in der Kälte mit überschüssiger 2 n-Natronlauge bleibt das Präparat monatelang unverändert. Wird es mit alkoholischer Natronlauge übergossen und bleibt die Lösung einen halben Tag bei Zimmertemperatur verschlossen stehen, so bilden sich zu etwa 50 % das Anhydrid, zu 20 % $\delta$-Dioxim, und der Rest ist weitgehend gespalten, was der Überschuß an entstandener Benzoesäure und die ölige zurückbleibende Substanz erkennen läßt. Wird das Diacetyl-$\delta$-dioxim (in Form des Öles) mit wässriger Natronlauge zwei Tage stehen

[1]) B. **57**, 278 (1924).

gelassen und währenddessen öfters durchgeschüttelt, so findet man 60 % Anhydrid und etwa 30 % α-Dioxim. Daraus ergibt sich, daß die Benzoylierung des δ-Dioxims und die Verseifung des Benzoylderivates ohne jegliche Umlagerung vonstatten geht, daß also das bei der Benzoylierung erhaltene δ-Benzoyldioxim vollkommen frei von Isomeren ist, daß dagegen die Acetylierung des δ-Dioxims bereits zu einem Gemisch von anti(α)- und amphi (δ)-Dibenzoyldioximen führt. Quantitativ verläuft die Anhydridbildung durch mehrstündiges Kochen des δ-Benzoyldioxims mit 10prozentiger wässriger Natronlauge.

Das entstandene Phenyl-m-tolyl-furazan konnte nicht fest erhalten werden. Die Analyse und die Alkaliunlöslichkeit des Öles läßt aber keinen Zweifel aufkommen, daß es sich wirklich um das gesuchte Anhydrid handelt.

Damit sind die experimentellen Tatsachen der Oxime, die sich von dem $\alpha_2$-Acetaloxim ableiten, für die meta-ständige Methylgruppe dargelegt. Ein derartiger Substituent erweist sich teilweise als günstig, teilweise als ungünstig für die Untersuchung unsymmetrisch gebauter Benziloxime. Günstig in der Hinsicht, daß die Dioxime und ihre Derivate von einer besonders großen Stabilität sind. So zerfällt das α-Dioxim eher vollständig, als daß es sich mit Hilfe kochenden Alkalis in das β-Dioxim umlagern ließe, auch das sonst so labile δ-Dioxim läßt sich öfters aus Benzol umkristallisieren und monatelang aufbewahren, ohne daß dabei auch nur spurenweise Umlagerung eintritt. Ungünstig liegen die Verhältnisse insofern, als ein meta-ständiger Substituent im allgemeinen tiefere Schmelzpunkte bedingt [1]). Diese Regel stimmt mit unseren Untersuchungen sehr gut überein. Die Schmelzpunkte der Oxime liegen durchweg bedeutend tiefer als die der Oxime des o- und p-Methylbenzils [2]). Auf diese Weise konnte eine Reihe der Präparate nur sehr schwer zur Kristallisation gebracht werden, das Anhydrid — sein Schmelzpunkt dürfte unter 40° liegen — ist bisher noch nicht erstarrt. Auffallend bei den Untersuchungen ist — außer den oben erwähnten Befunden bei der Oximierung des β-Oxims in der Siedehitze —, daß das äußerst labile α-Mono-

[1]) H. Kauffmann, Zusammenhang zwischen physikalischen Eigenschaften und chemischer Konstitution, 1920; S. 132.

[2]) Dissertationen von Jakob Link und Udo v. Kummer, Tübingen 1926.

xim, das sich schon bei längerem Aufbewahren in die β-Form umlagert, bei der weiteren Oximierung ein so beständiges α-Dioxim bildet, das selbst bei den Benziloximen, bei denen das α-Monoxim verhältnismäßig beständig ist, eine noch recht instabile Form darstellt.

Zusammenfassend läßt sich sagen, daß eine Einführung der Methylgruppe in die meta-Stellung wohl einige experimentelle Schwierigkeiten bei der Darstellung der Benziloxime bereitet, daß sie aber im wesentlichen die Stabilität der labilen Benziloxime erhöht. Die Ergebnisse der Versuche harmonieren in den wichtigsten Punkten mit denen der anderen bisher dargestellten, substituierten Benziloximen und bilden daher einen weiteren Beitrag zur Befestigung der von J. Meisenheimer aufgestellten Theorie der Oxime.

# Experimenteller Teil.

### m-Xylylbromid [1]).

100 g reines, käufliches m-Xylol werden unter Bestrahlung mit voller Sommersonne tropfenweise mit 70 g Brom im Verlauf von 25 Minuten versetzt. Die Farbe des Broms verschwindet sofort. Die Flüssigkeit erwärmt sich von selbst und entwickelt dicke Nebel von Bromwasserstoff. Das schwach gelbgefärbte Öl wird mit Natronlauge und Wasser gewaschen, mit gekörntem Chlorcalcium getrocknet und im Vakuum fraktioniert. Bei einem Druck von 16 bis 18 mm geht bei 101—104° die Hauptfraktion (62 g) als farbloses, die Augen heftig reizendes Öl über. Die Ausbeute übersteigt nie 36 %, auch wenn während der Reaktion gekühlt wird. Abänderung der Arbeitsweise in dem Sinne, daß das Brom dampfförmig in das m-Xylol eingeleitet wird, ist bedeutungslos und erniedrigt eher die Ausbeute. Wesentlich günstiger als die Bromierung verläuft die Chlorierung:

### m-Xylylchlorid.

212 g m-Xylol werden unter direkter intensiver Sonnenbestrahlung in einem 1-Liter Jenenser Kolben, der mit einem Gaseinleitungsrohr, mit einem Thermometer und einem Rückflußkühler versehen ist, zum Sieden erhitzt. Der Kühler besteht aus einem Steigrohr mit aufgesetztem Wasserkühler, in dessen freies Ende ein nach unten abgebogenes Rohr zwecks Vermeidung von Feuchtigkeitsrückfluß eingesetzt ist. Das verwendete Chlor wird einer Bombe entnommen und etwa zwei Stunden lang ein lebhafter Strom eingeleitet, bis die siedende Flüssigkeit eine Temperatur

[1]) J. Schramm, B. **18**, 1276 (1885); Br. Radziszewsky und P. Wispeck B. **18**, 1280 (1885).

von 194° zeigt. Das Halogen, das sofort verschwindet und starke Chlorwasserstoffentwicklung bewirkt, wird hierbei im Betrage von 68 g aufgenommen. Das braungefärbte Reaktionsprodukt kann, ohne daß eine Zersetzung eintritt, direkt der fraktionnierten Destillation unterworfen werden. Es liefert auf diesem Weg 204 g einer bei 190—212° übergehenden öligen Fraktion. Sie besteht in der Hauptsache aus dem gesuchten m-Xylylchlorid und ist für die weitere Verwendung rein genug. Bei den verschiedenen Versuchen machte sie 70—74 % der theoretischen Ausbeute aus.

### m-Xylylcyanid.

Zu einer heißen Lösung von 55 g Cyankalium in 80 g Wasser wird in kleinen Portionen eine Lösung von 92 g m-Xylylchlorid in 200 ccm Alkohol gegeben, und das Reaktionsgemisch 4 Stunden auf dem Wasserbad gekocht. Die obere Schicht färbt sich tief rotbraun. Darauf destilliert man den größten Teil des Alkohols ab, versetzt den Rückstand mit Eiswasser, nimmt das abgeschiedene, schwarzbraune Öl in Äther auf und fraktionniert nach dem Trocknen mit Chlorcalcium und Verdampfen des Äthers im Vakuum. Die Fraktion von 92—94° bei 14—15 mm wird weiter verarbeitet. Bei Verwendung der entsprechenden Menge m-Xylylbromid verläuft die Reaktion analog. Die Ausbeute beträgt 48 g (78 % der Theorie) sowohl bei Verwendung des Chlorids als bei der des Bromids. Kleine Änderungen der Konzentration des Alkohols und der Kochzeit haben keinen Einfluß auf die Ausbeute. Diese verschlechtert sich nur dann, wenn das Halogenderivat nicht zureichend fraktionniert war und kann etwas verbessert werden, wenn der abdestillierte Alkohol mit viel Wasser versetzt und das ausgefallene Nitril wie oben weiter verarbeitet wird.

Oft scheidet sich schon beim Destillieren, immer aber nach kurzem Stehen, aus dem reinen Produkt ein weißer, flockiger Niederschlag ab, der nicht untersucht wurde. Das Nitril stellt eine farblose, ölige Flüssigkeit dar, die einen dem Benzylcyanid ähnlichen Geruch besitzt und sich bei längerem Stehen, besonders am Licht, gelb färbt.

### m-Tolyl-isonitro-aceto-nitril-kalium.

Versuche nach H. Wren[1]) mit Natriumäthylat lieferten ganz unzureichende Ausbeuten, besonders dann, wenn das Nitril nicht hinreichend fraktionniert und das Äthylnitrat nicht kurz vor seiner Verwendung nochmals destilliert war. Versuche mit selbst hergestelltem Äthylnitrat gaben die verhältnismäßig besten Ausbeuten. Viel glatter gestalteten sich Versuche mit Kaliumäthylatlösungen: Zu 20 g reinem Kalium in 200 ccm absolutem Äther werden tropfenweise 75 g absoluter Alkohol zugefügt; zur vollständigen Lösung wird zum Schluß noch auf dem Wasserbad erwärmt, hierauf mit Eis gut gekühlt und ein eiskaltes Gemisch von 65 g m-Xylylcyanid und 47 g Äthylnitrat in kleinen Portionen zugesetzt. Bei anderen ähnlichen Reaktionen wird das Gemisch auf einmal zugegeben[2]). Im vorliegenden Fall muß davon abgeraten werden, da sonst der Verlauf sich explosionsartig vollzieht. Auch auf gutes Umschütteln ist zu achten. Sofort scheidet sich ein rotgelber Kristallbrei ab; ist die Hälfte umgesetzt, so geht die Reaktion weniger lebhaft vonstatten. Der Rest muß schnell in großen Portionen vollends zugegeben werden, weil sonst der Kristallbrei zu dick wird und die Äthylatlösung nicht mehr einwirkt; zum Schlusse nimmt der Brei wieder dünnflüssigere Konsistenz an. Während der Reaktion entweicht trotz guter Kühlung infolge der großen Reaktionswärme Äther und Alkohol in Strömen. Nach dreistündigem Stehen in Eis wird der Brei abgesaugt und mit viel abs. Äther fast weiß gewaschen. Die Ausbeute beträgt 78 g (74 % der Theorie). Dem so erhaltenen Kaliumsalz haftet ein widerlicher Geruch an, der trotz Waschens mit viel Äther und Ausbreitens an der Luft nicht zu entfernen ist.

### m-Tolyl-nitro-methan.

I. Die Verseifung zum m-Tolyl-isonitro-methan-natrium wurde zunächst mit 50prozentiger Natronlauge versucht und die Kochzeit so lange ausgedehnt, bis die Ammoniak-Entwicklung voll-

[1]) H. Wren, Inaug.-Diss. Tübingen, 1904.

[2]) Wilhelm Wislicenus und Anton Endres, B. 35, 1757 (1902): vgl. Wilhelm Wislicenus und Henry Wren; B. 38, 503—505 (1905).

ständig aufhörte. Der weiße Brei wurde — so gut es ging — über Asbest abgesaugt und auf Ton abgepreßt. Die Masse wurde dann mit verdünnter Essigsäure übergossen, das ausgeschiedene Öl in Äther aufgenommen, mit Natriumbikarbonat gründlich gewaschen, mit Natriumsulfat getrocknet und der Äther verdampft. Der flüssige Rückstand ergab bei der Vakuumdestillation ein gelbgefärbtes, aromatisch riechendes Öl vom Siedepunkt 122—126° bei 12 mm Druck. Aus 20 g des m-Tolyl-isonitro-acetonitril-kaliums wurden 7,5 g dieses m-Tolyl-nitro-methans erhalten (Ausbeute: 52 % der Theorie). Das so gewonnene Präparat ließ sich zunächst nicht in der gewünschten Weise mit Benzaldehyd kondensieren; es wurde daher versucht, durch Abänderung des Verfahrens es reiner herzustellen. Die Abänderung bestand in einer Reinigung des Natriumsalzes, in Ersatz der Essigsäure durch Kohlensäure und in der Verwendung kleinerer Mengen [1]).

II. Portionen von je 20 g und 15 g des m-Tolyl-isonitro-acetonitril-kaliums werden in 1400, bzw. 1050 ccm 5prozentiger Natronlauge gelöst und in einem langhalsigen Jenenser 2- bzw. 1,5-Literkolben ohne Rückflußkühler 6—8 Stunden in gelindem Sieden erhalten, bis die stark eingeengte Lösung eben zu kristallisieren beginnt. Sie wird in ein Becherglas umgegossen, der weiße Kristallbrei nach dem Erkalten über Asbest abgesaugt, mit etwa 15prozentiger Natronlauge, dann mit Alkohol gewaschen und auf Ton vollends getrocknet. Ausbeute: 13 bzw. 10 g Natriumsalz, etwa 80 % der Theorie. Zur völligen Reinigung kann das Salz gut aus Alkohol umkristallisiert werden; 1 g löst sich in 90 ccm kochendem Alkohol. Zur Gewinnung des freien m-Tolyl-nitro-methans wird das Natriumsalz in der zwölffachen Menge Eiswasser in einer Stöpselflasche gelöst, dann die Flasche mittels eines Gummistopfens, durch den ein Gaseinleitungsrohr mit verjüngtem Ende geht, verschlossen und unter Schütteln des Gefäßes so lange Kohlensäure zugeleitet, bis die Flüssigkeit damit gesättigt ist. Das ausgefallene Öl wird in Äther aufgenommen, die Lösung mit gekörntem Chlorcalcium getrocknet, filtriert und der Äther verdampft. Das zurückbleibende Öl ist schwach hellgelb gefärbt und viel beweglicher als das unter I hergestellte. Nahezu farblos erhält man es, wenn das Natriumsalz vorher aus Alkohol umkristallisiert

[1]) J. Meisenheimer, H. Lange und W. Lamparter, A. 444, 99 (1925).

war. Eine Destillation erübrigt sich. Aus 10 g Natriumsalz werden 7 g m-Tolyl-nitro-methan erhalten (81 % der Theorie).

### 3'-Methyl-7'nitro-stilben.

Die Kondensation mit Benzaldehyd in der üblichen Weise nach E. Knoevenagel und L. Walter[1]) führte zunächst nicht zum gewünschten Ziel. 5 g m-Tolyl-nitro-methan wurden mit 3,5 g Benzaldehyd gemischt und drei Tropfen abs. Alkohol, 0,05 g salzsaures Methylamin und 0,05 g wasserfreie Soda zugesetzt; das Gemisch blieb verschlossen bei Zimmertemperatur auf dem Arbeitsplatz stehen. Nach etwa 20 Stunden begann die Wasserabscheidung, nach dreitägigem Stehen nahm die Wasserbildung nicht mehr zu, und nach 14 Tagen begann sich das Öl rotbraun zu färben. Verschiedene Versuche, das Öl zur Kristallisation zu bringen, mißlangen, in Alkali war es zum überwiegenden Teil unlöslich. Von dem entstandenen Produkt wurde ein Teil mit verdünnter Salzsäure schwach angesäuert und der Wasserdampfdestillation unterworfen. Das Destillat bestand aus Benzaldehyd und wenig m-Tolyl-nitro-methan. Das zurückbleibende zähe, rotgelbe Öl war in den gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln leicht, in niedrig siedendem Ligroin schwer löslich, doch konnte es mit Hilfe von Lösungsmitteln nicht in den festen Zustand übergeführt werden.

Das m-Tolyl-nitro-methan wurde nun durch Umkristallisieren seines Natriumsalzes aus Alkohol völlig rein dargestellt, der Benzaldehyd über die Natriumbisulfit-Verbindung und durch darauffolgende Vakuumdestillation gereinigt, das salzsaure Methylamin zweimal aus abs. Alkohol umkristallisiert: Bei der Kondensation wurde trotzdem stets ein Öl erhalten. Reines m-Tolyl-nitro-methan wurde nun noch im Hochvakuum destilliert (Sdp. 79—82° bei 0,5—1,0 mm Druck; hellgelb gefärbtes Destillat). Auch dieses Präparat lieferte nicht die gewünschten Erfolge, ebensowenig Abänderung der Mengenverhältnisse der einzelnen Komponenten.

Gleichzeitig wurden Kondensationen mit anderen organischen Basen ausgeführt. Letztere wurden als salzsaure Salze in festem Zustand verwendet und durch Zugabe von Soda in Freiheit gesetzt. Folgende Tabelle gibt über den äußeren Verlauf Aufschluß:

[1]) B. **37**, 4509 (1904).

| | nach 20 Stunden | nach 8 Tagen | nach 14 Tagen | nach 60 Wochen |
|---|---|---|---|---|
| Methylamin | Trübung | viel Wasser ausgeschieden; Farbe rot | viel Wasser; wenig weiße Kristalle | keine Veränderung |
| Diäthylamin | klar | wenig Wasser ausgeschieden; Farbe rot | wenig Wasser, rot, klar | keine Veränderung |
| Piperidin | schwache Trübung | wenig Wasser ausgeschieden, Farbe dunkelrot | wenig Wasser dunkelrot, klar | schwarzrot |
| Äthylamin (33%ige wässerige Lösung) | infolge des Wassers sofort dicke Trübung | sehr viel Wasser ausgeschieden; Farbe dunkelrot | sehr viel Wasser, trübes Öl, viel weißer Niederschlag | keine Veränderung |
| Benzylamin | Trübung | wenig Wasser, Farbe rotbraun | keine Veränderung | keine Veränderung |
| Amylamin | schwache Trübung | viel Wasser, rotbraunes Öl, weißer Brei | viel Wasser, rotbraunes Öl, dicker, weißer Brei | dicker, brauner Brei |

2,00 g m-Tolyl-nitro-methan und 1,40 g Benzaldehyd, die entsprechenden Mengen der Basen mit Soda und 8 Tropfen Alkohol kamen zur Reaktion. Sämtliche Reaktionsgemische standen verschlossen auf dem Arbeitsplatz. Bei keinem der Versuche ergab die Aufarbeitung der Produkte das gewünschte Nitrostilben. Der manchmal entstandene weiße Körper wurde aus Alkohol umkristallisiert und schmolz unscharf bei 170°. Die Analyse stimmte auf das Di-m-tolyl-phenyl-isoxazol [1]).

0,1427 g Subst.: 0,4434 g $CO_2$, 0,0743 g $H_2O$. — 0,1384 g Subst.: 5,6 ccm trockn. N (21°, 736 mm).

$C_{23}H_{19}ON$ (325,2). Ber. C 84,87, H 5,89, N 4,31
Gef. C 84,77, H 5,83, N 4,49.

[1]) F. Heim, B. 44, 2022 (1911).

Das „Isoxazol“ ist in Alkali völlig unlöslich; in Alkohol und Methylalkohol löst es sich ziemlich schwer, in Äther leicht. Die Bedingungen, unter welchen es entstand, konnten nicht erkannt werden.

Kondensationen mit methylalkoholischem Kali, mit Äthylatlösungen und mit Chlorzink mißlangen und lieferten die Ausgangsmaterialien fast quantitativ zurück. Auch Versuche, das m-Tolyl-nitro-methan mit m-Tolylaldehyd oder mit Anisaldehyd zu kondensieren, gaben negative Resultate.

Daß bei den Kondensationsversuchen mit Methylamin in dem Reaktionsprodukt das gewünschte Nitrostilben enthalten war, ergab sich aus dem Verhalten beim hohen Erhitzen mit methylalkoholischem Kali. Denn dabei entstand tatsächlich das zu erwartende „Acetaloxim“ (vgl. unten), wenn auch in schlechter Ausbeute.

Zum kristallisierten Nitrostilben führte schließlich erstmals eine andere Art der Aufarbeitung der Reaktionsgemische: 5 g m-Tolylnitro-methan, 3,5 g Benzaldehyd (mit Methylamin) wurden im Dunkeln vier Tage stehen gelassen, dann kräftig durcheinandergeschüttelt und 5,2 g davon in Äther gelöst. Beim Schütteln mit Natriumbisulfitlösung schied sich nur eine geringe Menge der Bisulfitverbindung ab, die 0,1 g Aldehyd entsprach. Die ätherische Lösung wurde mit 15prozentiger Natronlauge ausgezogen, wobei ein weißer Niederschlag, das Natrium-m-tolyl-nitromethan, sich ausschied, von dem abfiltriert wurde. Die ätherische Lösung wurde nochmals mit frischer Natronlauge geschüttelt, abgehoben und der Äther verdampft; das zurückbleibende Öl erstarrte sofort beim Anreiben zu einem gelben, kristallinischen Körper vom Schmelzpunkt 77°. Durch Umkristallisieren aus Alkohol erhöhte sich der Schmelzpunkt auf 82°. In dieser Substanz lag das so lange gesuchte 3'-Methyl-7'-nitrostilben vor.

Ausgehend von der Vermutung, daß die früher erhaltenen Öle dieselbe Substanz darstellten, wurde versucht, sie durch Impfen zum Erstarren zu bringen, jedoch ohne Erfolg.

Von nun ab verlief die Kondensation normal, wenn von vorneherein Impfkristalle zu dem Reaktionsgemisch gegeben wurden,

und dieses im Dunkeln stand. Folgende Darstellungsmethode erwies sich als die brauchbarste:

10 g m-Tolyl-nitro-methan (nach II hergestellt) und 6,8 g frisch destillierter Benzaldehyd werden vermischt, 10 Tropfen gew. Alkohol, 0,5 g salzsaures Methylamin, 0,3 g trockene Soda und ein Impfkristall zugesetzt. Der Kolben wird verschlossen und im Dunkeln stehen gelassen. Nach zwei Stunden beginnt die Wasserabscheidung, nach etwa 15 Stunden die Kristallisation und nach fünf Tagen vermehren sich die Kristalle nicht mehr. Nach Abgießen des obenauf schwimmenden Öles werden die fest zusammengebackenen, klaren Kristalle mit Wasser zerrieben, abgesaugt, getrocknet und aus Alkohol umkristallisiert. Die Substanz ist nach zweimaligem Umlösen daraus völlig rein. Schmp. 82°. In Äther, Benzol, Pyridin und Chloroform leicht, in Methyl- und Äthylalkohol schwer löslich; aus letzterem Lösungsmittel kristallisiert das 3'-Methyl-7'-nitrostilben in derben, gelben Platten aus.

0,1725 g Subst.: 0,4770 g $CO_2$, 0,0834 g $H_2O$ — 0,1699 g Subst.: 9,2 ccm trockn. N (21°, 742 mm).

| | | | |
|---|---|---|---|
| $C_{15}H_{13}O_2N$ (239,1). | Ber. C 75,28 | H 5,48 | N 5,86 |
| | Gef. C 75,44 | H 5,54 | N 6,05 |

Aus 10 g m-Tolyl-nitro-methan erhält man 11 g rohes (70 % der Theorie) und 10,6 g reines Nitrostilben. Läßt man das Reaktionsgemisch zu lange stehen, so lösen sich die ausgeschiedenen Kristalle in dem entstandenen rotbraunen Öl auf und können auf keine Weise wieder daraus abgeschieden werden. Die Ausbeute verschlechtert sich auch, wenn das Reaktionsgemisch am Tageslicht steht; bei zwei Versuchen, die bei Tageslicht ausgeführt wurden, kristallisierte trotz öfteren Animpfens nichts aus, es entstand ein Öl, dessen Farbe sich mit der Zeit vertiefte wie bei den früheren negativ verlaufenen Versuchen.

**$\alpha_2$-3'-Methyl-benzil-7'-oxim-7,7-dimethylacetal** ($\alpha_2$-Acetaloxim).

100 g 30prozentiges methylalkoholisches Kali werden in einer weiten Porzellanschale unter stetigem Umrühren zu einem dünnen Brei eingedampft. Nachdem die Ölbadtemperatur 160° erreicht hat, trägt man auf einmal 10 g reines, fein gepulvertes 3'-Methyl-7'-nitrostilben unter dauerndem Umrühren ein. Sofort tritt eine

blutrote Farbe auf, und nach etwa 10 Sekunden setzt die Reaktion unter starkem Aufschäumen ein, dann wird die Farbe hellgelb und die Masse dickflüssiger. Nach drei bis vier Minuten nimmt man die Schale aus dem Ölbad und läßt den Sirup unter Umrühren erkalten. Die erstarrte spröde Masse wird in viel Wasser gelöst, wobei sich sofort durch Hydrolyse das Acetaloxim in feinen Flocken ausscheidet. Diese werden abgesaugt, mit Wasser gut gewaschen und im Vacuumexsikkator getrocknet. Ausbeute 85 % der Theorie. Schmp. 174—175 °. Aus der Mutterlauge erhält man durch Einleiten von Kohlensäure noch etwa 4 % weniger reines Acetaloxim. Nach dreimaligem Umkristallisieren aus der acht- bis zehnfachen Menge Methylalkohol ist die Substanz analysenrein und zeigt einen Schmelzpunkt von 176 °.

0,1602 g Subst.: 0,4213 g $CO_2$, 0,0952 g $H_2O$. — 0,1436 g Subst.: 6,2 ccm trockn. N (18 °, 732 mm).

| | | | |
|---|---|---|---|
| $C_{17}H_{19}O_3N$ (285,2). | Ber. C 71,53 | H 6,71 | N 4,91 |
| | Gef. C 71,75 | H 6,72 | N 4,83 |

Das $\alpha_2$-Acetaloxim kristallisiert aus Methylalkohol in farblosen, schönen Nadeln und ist in den meisten organischen Lösungsmitteln schwer, in methylalkoholischem Kali leicht löslich.

### $\alpha_2$-3′-Methyl-benzil-7′-oxim ($\alpha_2$-Monoxim).

I. Zur Verseifung der Acetaloxime genügt im allgemeinen kurzes Erwärmen mit Eisessig. In unserem Falle wurde indessen nach 20minütigem Erhitzen mit Eisessig auf dem Wasserbad der größte Teil des Acetaloxims unverändert zurückerhalten. Daher wurde in späteren Versuchen das Acetaloxim etwa eine Stunde mit der vierfachen Menge Eisessig auf dem Wasserbad erhitzt. Dann wurde tropfenweise in Eiswasser gegossen und zwei Tage in Eis stehen gelassen. Das ausgefallene Öl war nach dreitägigem Stehen im Exsikkator zu einer harten, spröden Masse erstarrt; diese schmolz bei 71 ° zu einer trüben Flüssigkeit, die etwa bei 96 ° vollkommen klar wurde. Sie löste sich in fast allen organischen Lösungsmitteln spielend, aus Petroläther kam sie als Öl wieder heraus. Aus 7 g Acetaloxim wurden 5,2 g dieser Substanz erhalten. Ein Teil wurde in Eisessig gelöst, mit Wasser wieder ausgefällt,

mit viel Wasser gewaschen und im Vakuumexsikkator in die feste Masse übergeführt. Diese Substanz wurde analysiert.

0,1236 g Subst.: 0,3389 g $CO_2$, 0,0638 g $H_2O$. — 0,1132 g Subst.: 5,15 ccm trockn. N (19°, 740 mm).

| | | | |
|---|---|---|---|
| $C_{15}H_{13}O_2N$ (239,1). | Ber. C 75,28 | H 5,48 | N 5,86 |
| | Gef. C 74,80 | H 5,78 | N 5,12 |

Es dürfte sich nach der Analyse um das gesuchte **Monoxim** handeln, das mit etwas Acetaloxim verunreinigt war. Alle Bemühungen, durch Anreiben mit Äther, Methylalkohol und anderen Lösungsmitteln Kristallisation herbeizuführen, schlugen zunächst fehl. Kristalle erhielt man erst dann, als ein kleiner Teil der Substanz in sehr wenig Benzol bei etwa 40° gelöst und die Lösung offen stehen gelassen wurde. Nachdem das Benzol zum größten Teil verdampft war, bildeten sich am Boden des Gefäßes kleine weiße Kristallpunkte, es wurde noch etwas Benzol zugesetzt und bei Zimmertemperatur verschlossen stehen gelassen. Dabei entstanden immer mehr kleine Kristalle. Dieser Kristallisationsversuch wurde in etwas größerem Maßstab wiederholt und ergab eine Kristallmasse, die nach 14tägigem Stehen in Benzol abgesaugt wurde. Eine Probe, auf Ton gepreßt, schmolz bei 164—167°. Die Hauptmenge wurde mit wenig Benzol gewaschen und im Vakuumexsikkator getrocknet. Mit der Lupe waren neben kleinen Platten deutlich auch Nadeln zu sehen; einige der letzteren wurden mit der Pinzette herausgelesen und zeigten einen unscharfen Schmelzpunkt von 75—83°. Eine etwas größer ausgebildete Nadel wurde mit wenig Benzol gewaschen und auf Ton abgepreßt: Schmelzpunkt scharf bei 83°. Die Plättchen schmolzen bei etwa 164° und lösten sich nunmehr ziemlich schwer in Methylalkohol; ein kleiner Teil, daraus umgelöst, verflüssigte sich bei 176°. Mischprobe mit reinem Acetaloxim: Schmp. 176°. Es war also wiederum ein Teil des Acetaloxims unverändert geblieben.

II. Wurde 1 g reines Acetaloxim in konzentrierter, mit Eis gut gekühlter Salzsäure[1]) zerrieben, so entstand zunächst eine olivgrüne, lederartige Masse, die nach einigen Minuten erhärtete. Sie wurde zerrieben und das Produkt sofort in Eiswasser gegossen, wobei es in ein schwammartiges, grünes Gebilde überging, das mit Eiswasser gut durchgeknetet und dann im Vakuumexsikkator

[1]) Siehe beim $\beta_2$-Monoxim, Seite 28.

direkt getrocknet wurde. Nach zweitägigem Stehen im Vakuum über konz. Schwefelsäure war vollkommene Erhärtung eingetreten. Der Schmelzpunkt lag unscharf bei 71 °. In fast allen Solventien war es spielend löslich. Die erhaltene Substanz wurde wie die unter I in wenig Benzol gelöst, die Lösung bis zur beginnenden Kristallisation offen und dann verschlossen stehen gelassen. Nach einem Tag schieden sich deutlich kleine Kristalle ab, nach etwa acht Tagen auch derbere. Die kleinen, nadelförmigen Kristalle wurden mit Benzol gewaschen und im Vakuumexsikkator getrocknet. Schmp. 78—79 °. Einige mechanisch gereinigte Nadeln schmolzen bei 82—83 ° und erwiesen sich durch Mischprobe als identisch mit den unter I erhaltenen. Die benzolische Mutterlauge schied beim Stehen noch derbere Kristalle aus, die aber zum größten Teil aus $\beta_2$-Monoxim (vgl. unten) bestanden.

Einige Nadeln wurden noch zweimal vorsichtig aus Benzol umgelöst; sie schmolzen scharf bei 83°. Die Analyse [1]) ergab:

4,928 mg Subst.: 13,55 mg $CO_2$, 2,44 mg $H_2O$. — 0,0980 g Subst.: 5,2 ccm trockn. N (20 °, 736 mm)

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| $C_{15}H_{13}O_2N$ (239,1) | Ber. | C 75,28 | H 5,48 | N 5,86 |
| | Gef. | C 75,01 | H 5,54 | N 5,91 |

Damit war festgelegt, daß vorliegende, in Nadeln kristallisierende farblose Substanz vom Schmelzpunkt 83 ° das $\alpha_2$-Monoxim darstellt.

Nach Erkenntnis dieser Tatsachen ergab sich folgendes Verfahren:

10 g Acetaloxim werden in einer von außen mit Eis gut gekühlten Reibschale mit 60 ccm eiskalter, konz. Salzsäure bis zum feinen Pulver zerrieben. Nach 10 Minuten wird das Reaktionsgemisch im 300 ccm Eiswasser gegossen, die sich zusammenballende Masse herausgeholt, mit frischem Eiswasser wiederholt durchgeknetet und drei Tage in einem Schwefelsäureexsikkator aufbewahrt. Das hart gewordene Stück wird zerkleinert und das Pulver in 25 ccm Benzol gelöst, die Flüssigkeit bis zum Erscheinen der ersten Kristalle 1—2 Tage offen und von da an verschlossen stehen gelassen. Sobald eine andere Kristallform auftritt, wird die Mutterlauge

[1]) Die Bestimmung des Kohlenstoff- und Wasserstoffgehaltes wurde im mikroanalytischen Laboratorium der Feinchemie A.G., Tübingen, von Herrn Dr. Schoeller ausgeführt.

abgesaugt und die Kristallmasse mit ein paar Tropfen Benzol gewaschen. Die Reinigung erfolgt durch Umlösen aus wenig Benzol. Schmp. 83°. In fast allen Lösungsmitteln leicht löslich. (Mißlingen des Versuches: siehe beim $\beta_2$-Oxim, Seite 29.)

Versuche zur Darstellung des **Benzoyl-$\alpha_2$-3′-methyl-benzil-7′-oxims.**

Die Benzoylierung liefert nie reines $\alpha$-Derivat, sondern stets ein Gemisch mit der $\beta$-Verbindung: 0,5 g $\alpha_2$-Monoxim werden in 2,5 g Pyridin gelöst und unter Eiskühlung langsam mit 0,45 g Benzoylchlorid versetzt. Sofort scheidet sich unter Selbsterwärmung ein weißer Kristallbrei ab. Nach 20stündigem Stehen in Eis wird in sehr verdünnte, eiskalte Schwefelsäure gegossen, wobei der Brei verschwindet und ein Öl ausfällt, das nach etwa vier Stunden halbfest wird. Es wird in Äther aufgenommen, die Ätherlösung mit eiskalter, verd. Schwefelsäure gewaschen, abgehoben, mit Chlorcalcium getrocknet und im Vakuum eingedampft. Die zurückbleibenden weißen Kristalle zeigen einen unscharfen Schmelzpunkt von 122—130°. Die Mischprobe mit $\beta_2$-Benzoyloxim (Schmp. 136°; s. Seite 29) ergab einen Schmelzpunkt von 126—134°. Nach Umkristallisieren aus viel 40—50° warmem Methylalkohol stieg der Schmelzpunkt auf 136°. Mischprobe mit dem Rohprodukt: Schmp. 130—132°.

Die Verseifung ergab $\beta_2$-Monoxim vom Schmelzpunkt 122°. (Siehe unter $\beta_2$-Benzoyloxim.)

**$\beta_2$-3′-Methyl-benzil-7′-oxim** ($\beta_2$-Monoxim).

3 g Acetaloxim werden in einer kleinen Reibschale mit 60 ccm konz. Salzsäure übergossen und innig verrieben. Zunächst tritt schwache Gelbfärbung auf, dann entsteht eine lederartige Masse, die nach längerem Zerreiben in einen dünnen, weißen Brei übergeht. Nach Zusatz von weiteren 20 ccm konz. Salzsäure wird das Reaktionsgemisch über Nacht stehen gelassen, in Eiswasser gegossen, der Niederschlag abgesaugt, mit Wasser bis zur neutralen Reaktion gewaschen und im Exsikkator getrocknet. Das farblose Pulver zeigt einen Schmelzpunkt von 122°, die Ausbeute beträgt 2,5 g, ist also annähernd quantitativ. Aus wenig Benzol kristallisiert das

$\beta_2$-Oxim in derben, wasserhellen Platten aus, die bei 122° schmelzen. Es ist in fast allen Lösungsmitteln gleichfalls leicht, aber immerhin deutlich weniger löslich als das $\alpha_2$-Oxim. Das $\alpha_2$-Oxim wird sehr leicht von 10prozentiger wässriger Natronlauge mit tieforanger Farbe aufgenommen; das $\beta_2$-Oxim dagegen löst sich zunächst nicht auf, sondern seine Kristalle färben sich orange und gehen dann langsam in Lösung. Dies weist darauf hin, daß das Natriumsalz des $\beta_2$-Oxims in Natronlauge schwerer löslich ist als das des $\alpha_2$-Oxims.

Zur Analyse wird zweimal aus Benzol umkristallisiert.

0,2636 g Subst.: 0,7257 g $CO_2$, 0,1292 g $H_2O$. — 0,1932 g Subst.: 9,8 ccm trockn. N (21°, 727 mm).

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| $C_{15}H_{13}O_2N$ (239,1) | Ber. | C 75,28 | H 5,48 | N 5,86 |
| | Gef. | C 75,10 | H 5,49 | N 5,63 |

Ein Mißlingen der Darstellung wurde nie beobachtet; steht das Reaktionsgemisch zu kurz in konz. Salzsäure, so bildet sich nebenher noch $\alpha_2$-Oxim. Bei manchen Versuchen wurde jedoch aus unbekannten Gründen gleich von Anfang an $\beta_2$-Oxim erhalten.

**Benzoyl-$\beta_2$-3′-methyl-benzil-7′-oxim** ($\beta_2$-Benzoyloxim).

2,5 g $\beta_2$-Oxim werden in 12,5 g Pyridin unter schwachem Erwärmen gelöst und unter Eiskühlung und Umschütteln mit 1,5 g Benzoylchlorid versetzt. Es tritt Erwärmung ein und gleichzeitige Abscheidung feiner weißer Nadeln. Nach 20stündigem Stehen wird das Gemisch in viel eiskalte verd. Schwefelsäure gegossen; dabei verschwinden die Kristalle, und es scheidet sich ein schwach gelb gefärbtes Öl ab, das in der Kälte langsam erstarrt. Die feste Masse wird zerrieben, mit Wasser dekantierend gewaschen, schließlich abgesaugt, auf Ton gepreßt und im Exsikkator getrocknet. Das Rohprodukt zeigt noch einen starken Geruch nach Pyridin und schmilzt unscharf bei 122-125° unter Braunfärbung. Zweimaliges Umkristallisieren aus Alkohol erhöht den Schmelzpunkt auf 136°; die Ausbeute ist quantitativ.

0,2022 g Subst.: 0,5691 g $CO_2$, 0,0865 g $H_2O$. — 0,1714 g Subst.: 6,6 ccm trockn. N (21,5°, 733 mm).

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| $C_{22}H_{17}O_3N$ (343,1) | Ber. | C 76,95 | H 5,00 | N 4,08 |
| | Gef. | C 76,89 | H 4,79 | N 4,30 |

Das Benzoylderivat stellt derbe Nadeln dar, die in den üblichen Lösungsmitteln in der Kälte ziemlich schwer, in der Siedehitze leichter löslich sind.

### Verseifung des Benzoyl-$\beta_2$-3′-methyl-benzil-7′-oxims.

0,5 g reines $\beta_2$-Benzoyloxim werden in siedendem Alkohol gelöst, auf 40° abgekühlt und mit verd. Natronlauge versetzt. Nach fünf Minuten gibt man Eisstückchen zu und leitet in die stark verdünnte, eiskalte Lösung Kohlensäure bis zur Sättigung ein. Das ausgefallene weiße Produkt schmilzt nach dem Abfiltrieren und Trocknen bei 122°. Die Ausbeute beträgt 0,34 g (quantitativ). Das Filtrat wird auf dem Wasserbad ziemlich stark konzentriert und mit verd. Salzsäure angesäuert, beim Abkühlen scheiden sich glitzernde Kristalle ab. Diese werden abgesaugt und getrocknet, sie schmelzen bei 121°. Mischprobe mit reiner Benzoesäure: Schmp. 121°. Mit Alkohol gekocht: Geruch nach Benzoesäure-äthylester.

### Acetyl-$\beta_2$-3′-methyl-benzil-7′-oxim ($\beta_2$-Acetyloxim).

2 g $\beta_2$-Oxim werden mit 2 g Essigsäureanhydrid aufgekocht, mit 15 ccm Wasser versetzt und zur Zerstörung des Essigsäureanhydrids weiter fünf Minuten erhitzt. Das ausgefallene Öl erstarrt im Eisschrank erst nach acht Tagen vollständig; das auf Ton abgepreßte Pulver schmilzt unscharf zwischen 60° und 80°. Ausbeute 2,1 g (fast quantitativ). Das Pulver wird in der doppelten Gewichtsmenge Alkohol bei etwa 50° gelöst und filtriert. Die Lösung scheidet beim Erkalten kleine Nadeln ab, die, im Exsikkator getrocknet, bei 67° sich verflüssigen.

0,1846 g Subst.: 0,4928 g $CO_2$, 0,0872 g $H_2O$. — 0,1391 g Subst.: 6,1 ccm trockn. N (20°, 742 mm).

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| $C_{17}H_{15}O_3N$ (281,1) | Ber. | C 72,57 | H 5,38 | N 4,98 |
| | Gef. | C 72,83 | H 5,29 | N 4,99 |

Das $\beta_2$-Acetyloxim ist in Äther, Alkohol, Methylalkohol und Benzol leicht, in Petroläther schwerer löslich, hat aber die Eigenschaft, aus allen Lösungsmitteln fast stets als Öl auszufallen. Die

### Verseifung des Acetyl-$\beta_2$-3′-methyl-benzil-7′-oxims

geschah in derselben Weise wie beim $\beta_2$-Benzoyloxim. 0,5 g Acetylderivat ergaben 0,37 g reines $\beta_2$-Oxim vom Schmelzpunkt 121,5°. Mischprobe mit reinem $\beta_2$-Oxim: Schmp. 122°.

### α-m-Methyl-benzil-dioxim (α-Dioxim).

I. 0,5 g $\alpha_2$-Monoxim werden mit 10 ccm kalter, 15prozentiger Natronlauge übergossen. In die orangegelbe Lösung trägt man in kleinen Portionen unter Umschütteln 1,0 g Hydroxylaminchlorhydrat ein. Letzteres löst sich sofort. Das Oximierungsgemisch bleibt einen Tag verschlossen stehen, bis die Entfärbung vollständig, bzw. ein Zurückgehen der Farbe nicht mehr zu beobachten ist. Die alkalische Flüssigkeit wird darauf in Eiswasser gegossen und mit Kohlensäure gesättigt. Die ausgefallenen Flocken werden abgesaugt, mit Wasser gewaschen und im Vakuum über konz. Schwefelsäure getrocknet. Ausbeute 0,5 g vom Schmp. 191—192° unter Rotfärbung. Diese Substanz wird aus Alkohol umkristallisiert, der vorher zum Sieden erhitzt worden war; dabei färbt sich der Alkohol tief rot, und beim Abkühlen kristallisieren feine Nadeln vom Schmelzpunkt 211° aus. Mischprobe mit Rohprodukt: Schmp. 197°. Bei weiterem zweimaligem Umkristallisieren aus Alkohol steigt der Schmelzpunkt bis 214°.

Bei der Darstellung weiterer Mengen des α-Dioxims erhielt man Rohprodukte von Schmelzpunkten zwischen 183 und 202°, die untereinander keine Schmelzpunktsdepressionen ergaben.

Der Schmelzpunkt des rohen α-Dioxims ist in hohem Maße von der Art des Anheizens abhängig. Wird langsam erhitzt, so liegt der Schmelzpunkt zwischen 180 und 190°, gelangt die Schmelzpunktsprobe in ein 190° heißes Bad, so schmilzt sie bei etwa 200° bis 202°, bringt man sie in ein Bad von 200°, so liegt der Schmelzpunkt bei 204—205°. Ein höherer Schmelzpunkt konnte beim Rohprodukt nicht beobachtet werden. Die Schuld für dieses Verhalten trägt die Umlagerung des α-Dioxims in das β-Dioxim, wobei Verunreinigungen und schon vorhandenes β-Dioxim eine Rolle spielen.

Folgende Tabelle zeigt die Geschwindigkeit der Umlagerung; angewandt wurden je 100 mg rohes α-Dioxim, die in einem Paraffinbad erhitzt wurden.

| Badtemperatur | 120—125° | 140—145° | 160—165° | 170—175° |
|---|---|---|---|---|
| Zeit des Erhitzens | 1½ Std. | 1½ Std. | nach ¾ Std. geschmolzen | nach ¼ Std. geschmolzen |
| Schmelzpunkt des erkalteten Produkts (bei langsamem Anheizen) | 175—185° | 165—170° | 148—149° | 148° |

Schmelzpunkt des reinen α-Dioxims: 214°.
Schmelzpunkt des reinen β-Dioxims: 150°.

Umkristallisiertes α-Dioxim lagert sich erst bei zweistündigem Erhitzen auf 170—175° quantitativ in die β-Form um.

Nach 7stündigem Kochen mit der 30fachen Menge 10prozentiger wässriger Natronlauge blieben 80 % des α-Dioxims unverändert, der Rest war zersetzt worden; aus der alkalischen Lösung von 102 mg α-Dioxim wurden nach 25 Stunden Kochzeit mit Kohlensäure noch 30 mg α-Dioxim gefällt. Mit Salzsäure entstand in dem Filtrat eine Trübung, die mit Äther extrahiert wurde. Der Ätherrückstand war etwa 70 mg einer halbfesten Masse, aus der beim Erwärmen auf dem Wasserbad Benzoesäure in glitzernden Nadeln vom Schmp. 121° sublimierten, während ein Öl hinterblieb, das einen nitrilähnlichen Geruch besaß.

Die Analyse des rohen Präparates ergab folgende Werte:

0,1380 g Subst.: 0,3537 g $CO_2$, 0,0682 g $H_2O$. — 0,0748 g Subst.: 7,6 ccm trockn. N (19°, 730 mm).

Elementaranalyse eines anderen, bei 202° schmelzenden Präparates:

0,1588 g Subst.: 0,4079 g $CO_2$, 0,0792 g $H_2O$.

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| $C_{15}H_{14}O_2N_2$ (254,1) | Ber. | C 70,84 | H 5,55 | N 11,03 |
| | Gef. | C 69,92 | H 5,53 | N 11,41 |
| | | C 70,08 | H 5,58 | |

Bei dreimaligem Umlösen aus Alkohol steigt der Schmelzpunkt bis 216°.

II. 1,0 g $\beta$-Monoxim werden in einer Lösung von 3,5 g Ätznatron in 4 ccm Wasser und 15 ccm Alkohol heiß gelöst. Nach Zusatz von 2,0 g reinem Hydroxylaminchlorhydrat wird acht Stunden auf dem Wasserbad am Rückflußkühler gekocht; daraufhin dampft man den Alkohol zum größten Teil ab, löst den öligen Rückstand in Wasser und läßt 12 Stunden offen stehen. Die gelbe Lösung filtriert man von einem geringen Niederschlag (der bei etwa 200° schmilzt) ab und sättigt sie mit Kohlensäure. Die ausgefallene zähe Masse erhärtet nach dreitägigem Stehen in Eis fast vollständig und läßt sich aus Alkohol umkristallisieren. Schmp. 210—212° unter Zersetzung. Derselbe Versuch wurde mehrmals, teils mit 2,0 g, teils mit 4,0 g $\beta$-Monoxim ausgeführt. Man erhielt Produkte, die zwischen 208° und 216° schmolzen, in einer Ausbeute von höchstens 18 % der Theorie.

Veränderung der Versuchsbedingungen, wie andere Konzentrationen der Natronlauge und des Hydroxylaminchlorhydrats, Verwendung von Kalilauge, Änderung der Kochzeit waren so gut wie bedeutungslos für die Ausbeute.

Wurde das jeweils erhaltene Rohprodukt aus Alkohol umkristallisiert, so blieben stets etwa 80 % in der Mutterlauge. Untersuchung derselben siehe beim $\beta$-Dioxim. Weiteres Umkristallisieren des hochschmelzenden Anteils aus Alkohol oder Methylalkohol verlief fast quantitativ, der Schmelzpunkt stieg bis 216°. Ein viermal aus Methylalkohol umgelöstes Produkt vom Schmp. 216° wurde analysiert.

0,1268 g Subst.: 0,3282 g $CO_2$, 0,0629 g $H_2O$. — 0,1480 g Subst.: 14,8 ccm trock. N (19°, 730 mm).

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| $C_{15}H_{14}O_2N_2$ (254,1) | Ber. | C 70,84 | H 5,55 | N 11,03 |
| | Gef. | C 70,62 | H 5,56 | N 11,23 |

III. 0,8 g benzolhaltiges $\delta$-Dioxim (s. Seite 41) werden in 6 ccm 10 %iger Natronlauge gelöst und nach Verdampfen des Benzols 4 Stunden am Steigrohr gekocht. Es tritt bald eine blaßgelbe Trübung ein, nach etwa ½ Stunde Kochdauer beginnt sich ein Öl abzuscheiden. Zum Schluß wird mit Eis versetzt und ausgeäthert. Der ätherische Auszug ergibt 0,3 g eines Öles (s. auch unter „Anhydrid"). Die wässrige alkalische Lösung scheidet beim Einleiten von Kohlensäure eine schmierige, braune Masse ab, die nach dreitägigem Stehen im Vakuum erhärtet und fast vollkommen aus

α-Dioxim besteht. Sie wird aus Alkohol umkristallisiert und bildet feine weiße Nadeln vom Schmp. 209°. Nach mehrmaligem Umlösen aus Alkohol steigt der Schmelzpunkt auf 216°. Ausbeute etwa 45 % der Theorie. Mischproben mit α-Dioxim von I und II von diesem Präparat ergaben keine Depression.

Das α-Dioxim ist in den meisten organischen Lösungsmitteln schwer löslich. Gegen Kochen mit Alkohol erweist es sich als vollkommen beständig; Umlagerung in das β-Dioxim konnte auch durch Kochen mit Natronlauge nicht erzielt werden. Bei 20stündigem Kochen mit 10%iger Natronlauge wird es etwa zur Hälfte gespalten, wobei neben Ammoniak Benzoesäure und ein farbloses, nach Nitril riechendes Öl entsteht.

**Dibenzoyl-α-m-methyl-benzil-dioxim.** (α-Benzoyldioxim.)

0,4 g α-Dioxim werden in 1,0 g Pyridin gelöst und mit 0,5 g Benzoylchlorid in 1,0 g Pyridin in der Kälte versetzt; es scheidet sich unter Erwärmung ein weißer Kristallbrei ab, der nach 20stündigem Stehen teilweise rosa gefärbt ist und in eiskalte, verd. Schwefelsäure eingetragen wird. Das ausgefallene Öl erstarrt beim Anreiben mit Äther und läßt sich absaugen. Nach gründlichem Waschen mit sehr viel verd. Schwefelsäure und eiskaltem Wasser trocknet man im Exsikkator. Schmp. 162—172°. Ausbeute 90 % der Theorie. Zum Umkristallisieren ist etwa die 100fache Menge Alkohol nötig. Schmelzpunkt des reinen Präparates: 185° unter Zersetzung.

5,028 mg Subst.: 13,920 mg $CO_2$, 2,20 mg $H_2O$. — 0,1432 g Subst.: 8,0 ccm trockn. N (22°, 740 mm).

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| $C_{29}H_{22}O_4N_2$ (462,2) | Ber. | C 75,29 | H 4,80 | N 6,06 |
| | Gef. | C 75,53 | H 4,90 | N 6,20 |

Das α-Benzoyldioxim bildet feine weiße Nadeln und ist in Benzol leicht, in Alkohol, Methylalkohol und Aceton schwer, in Äther sehr schwer löslich.

**Verseifung des Dibenzoyl-α-m-methyl-benzil-dioxims.**

80 mg α-Benzoyldioxim werden in 8 g Alkohol heiß gelöst (geringer Rückstand), auf etwa 40° abgekühlt und mit 1 ccm 10pro-

zentiger Natronlauge versetzt. Der Rückstand löst sich sofort, die Farbe wird vorübergehend gelb, und es tritt ein intensiver Geruch nach Benzoesäureäthylester auf. Nach 12stündigem Stehen im verschlossenen Erlenmeyer wird von den wenigen ausgeschiedenen Flocken abfiltriert, die Flüssigkeit mit 20 ccm Wasser verdünnt und in die Lösung Kohlensäure eingeleitet. Der abgeschiedene weiße Niederschlag wird mit Wasser gewaschen und im Exsikkator getrocknet. 35 mg vom Schmp. 214°. Mischprobe mit reinem α-Dioxim: Schmp. 215°.

Das Filtrat versetzt man mit verd. Salzsäure bis zur stark sauren Reaktion, äthert aus und erhält dadurch 36 mg Benzoesäure, die, durch Sublimation gereinigt, einen Schmelzpunkt von 121° zeigt.

Das zurückerhaltene α-Dioxim kann zur vollständigen Identifizierung einer zweiten Benzoylierung unterworfen werden, die das gewünschte Derivat vom Schmp. 185° in fast quantitativer Ausbeute liefert.

Die Verseifung erfolgt mit etwa 85 % der Theorie, nur ein kleiner Teil wird gespalten.

### β-m-Methyl-benzil-dioxim (β-Dioxim).

Bei der Herstellung des α-Dioxims nach II traten immer beim Umkristallisieren aus Alkohol so große Verluste ein, daß eine nähere Untersuchung der alkoholischen Mutterlauge als unumgänglich notwendig erschien. Diese Mutterlauge ist stets tief rotbraun gefärbt und hinterläßt nach Abdunsten des Alkohols eine schmierige Masse, die weder auf Ton gepreßt noch durch Anreiben sich verfestigen läßt. Nach längerem Stehen an der Luft wird sie mit der doppelten Menge Wasser versetzt und gut vermischt. Beim Zugeben von etwa derselben Menge 10prozentiger Natronlauge und Umschütteln entsteht aus dem Gemisch ein Öl, das langsam sich am Boden des Gefäßes absetzt. Es wird mit Äther extrahiert, mit gekörntem Chlorcalcium getrocknet, der Äther verdampft und das zurückbleibende Öl im Hochvakuum destilliert (s. Seite 45) beim „Anhydrid".

Die wässrige alkalische Lösung scheidet auf Zusatz von verd. Salzsäure ein braunes Öl aus, das mit Äther extrahiert und wie gewöhnlich weiter behandelt wird. Der zähe braune Ätherrück-

stand schäumt im Vakuumexsikkator sehr stark auf und wird schließlich halbfest. Nochmals in Äther aufgenommen, erstarrt er dann während 14 Tagen im Vakuum fast vollständig, wobei ihm noch ein übler Geruch anhaftet. Er zeigt nach dem Waschen mit Alkohol und Abpressen auf Ton einen Schmelzpunkt von etwa 136°. Übergießt man ihn mit Äther, läßt einen Tag verschlossen stehen, so steigt der Schmelzpunkt auf 148°. Die Farbe ist noch immer tief rot. Vollständig rein erhält man den Körper erst, wenn er in Schwefelkohlenstoff aufgeschlämmt und acht Stunden darin im verschlossenen Gefäß stehen gelassen wird. Nach Absaugen und Waschen mit Schwefelkohlenstoff ist er völlig weiß. Aus viel Benzol läßt er sich umkristallisieren und schmilzt darnach bei 150°. Die Mischprobe mit benzolhaltigem $\delta$-Dioxim (s. Seite 39 u. ff.) ergab eine Depression von 28°.

Nach Erkenntnis dieser Tatsachen wurden die bei der Herstellung des $\alpha$-Dioxims in größeren Mengen erhaltenen alkoholischen Mutterlaugen vereinigt und nach Entfernung des in Alkali unlöslichen Teils mit Schwefelkohlenstoff behandelt. Das so erhaltene Produkt gibt mit Benzol unter Selbsterwärmung sofort eine Kristallverbindung, die in Benzol sehr schwer löslich ist. Man verfährt am besten so, daß man das feingepulverte Rohprodukt in kleinen Portionen in siedendes Benzol einträgt und dabei durch Umschütteln dafür sorgt, daß sich keine Klumpen bilden. Das $\beta$-Dioxim kristallisiert mit 1 Mol Benzol aus der Lösung in langen Prismen aus, die im Vakuumexsikkator über konz. Schwefelsäure das Benzol schnell verlieren und bei 150° scharf schmelzen.

Auch beim Stehen an der Luft verwittert es sehr bald, nimmt aber dafür wahrscheinlich bis zu 1 Mol Wasser auf:

| Stunden an der Luft stehen gelassen | 0 | 6 | 20 | 24 | 28 | 40 |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 1,4846 g Subst. mit Uhrglas | 7,9200 | 7,8643 | 7,6354 | 7,6432 | 7,6502 | 7,6494 |

Hätte die Substanz 1 Mol Benzol verloren und dafür 1 Mol Kristallwasser aufgenommen, so müßte sie mit Uhrglas 7,6517 g wiegen, gefunden wurde 7,6498 g. Nach 40stündigem Stehen an der Luft

ist die Substanz völlig benzolfrei: sie gibt beim Lösen in wässriger Natronlauge keine Trübung mehr.

Zur Analyse wurde das Präparat zweimal aus Benzol umkristallisiert, das Benzol abgegossen und die Kristalle sofort zwischen Filtrierpapier gepreßt. Dann wurde eine schnell abgewogene Menge bei einem Druck von 23—25 mm und der Temperatur des Dampfes von siedendem Methylalkohol im trockenen Luftstrom belassen und von vier zu vier Stunden gewogen. Nach 20 Stunden war Gewichtskonstanz eingetreten unter Verlust von 1 Mol Benzol:

| Nach Stunden Erhitzen im Vakuum | 0 | 4 | 8 | 12 | 16 | 20 | 24 | 28 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 0,3480 g Subst. u. Gew. d. Porzellanschiffchens | 3,5171 | 3,4556 | 3,4492 | 3,4394 | 3,4378 | 3,4362 | 3,4369 | 3,4363 |

Verlust: 0,0809 g; 1 Mol Kristallbenzol: Ber. 23,49
Gef. 23,23.

0,1229 g getrock. Subst.: 0,3184 g $CO_2$, 0,0587 g $H_2O$. — 0,0922 g Subst.: 9,1 ccm trock. N (22°, 736 mm)

$C_{15}H_{14}O_2N_2$ (254,1) Ber. C 70,84 H 5,55 N 11,03
Gef. C 70,65 H 5,35 N 10,90

Das $\beta$-Dioxim ist in Äther, Alkohol, Methylalkohol, Aceton und Pyridin leicht, in Benzol bei gewöhnlicher Temperatur schwer, in der Hitze gleichfalls gut löslich; fast unlöslich ist es in Schwefelkohlenstoff und Ligroin. Es kristallisiert in kleinen weißen Nadeln und ist außerordentlich beständig sowohl gegen Kochen mit ziemlich konz. Natronlauge als auch gegen Erhitzen über seinen Schmelzpunkt, denn dieser bleibt nach dem Erstarren derselbe. Seine Alkalisalze sind wie die der sämtlichen Dioxime farblos.

**Dibenzoyl-$\beta$-m-methyl-benzil-dioxim** ($\beta$-Benzoyldioxim).

150 mg benzolfreies $\beta$-Dioxim werden in 0,5 g Pyridin gelöst und mit 190 mg Benzoylchlorid unter Eiskühlung versetzt. Dabei tritt Erwärmung ein, und es scheidet sich ein weißer Kristallbrei ab, der sich nach 20stündigem Stehen teilweise orange färbt. Er wird in eiskalte, verd. Schwefelsäure eingetragen, wobei sich ein schwach

rosa gefärbtes Öl neben einem weißen Körper ausscheidet; der letztere, isoliert, kann als Benzoesäure identifiziert werden. (Schmp. 120—121°; Veresterung.) Das ganze Gemisch wird mit Äther geschüttelt, in welchem sich die Benzoesäure löst. Das Öl erstarrt zu einem in Äther unlöslichen weißen Körper, der abfiltriert, mit verdünnter Schwefelsäure und Eiswasser gewaschen und auf Ton abgepreßt wird. Schmp. 140°. Durch Umkristallisieren aus Methylalkohol steigt sein Schmelzpunkt auf 141,5°.

0,1526 g Subst.: 0,3471 g $CO_2$, 0,0543 g $H_2O$. — 0,1089 g Subst.: 6,0 ccm trock. N (20°, 742 mm).

$C_{29}H_{22}O_4N_2$ (462,2) Ber. C 75,29 H 4,80 N 6,06
Gef. C 75,40 H 4,84 N 6,19

Feine weiße Blättchen, in Benzol leicht, in Alkohol, Methylalkohol und Äther schwer löslich.

### Verseifung des Dibenzoyl-β-m-methyl-benzil-dioxims.

140 mg des β-Benzoyldioxims werden in 10 g Alkohol heiß gelöst, auf etwa 40° abgekühlt — wobei die Flüssigkeit klar bleibt — und mit 1 ccm 10prozentiger Natronlauge versetzt. Es tritt vorübergehende Gelbfärbung auf und ein intensiver Geruch nach Benzoesäureäthylester. Nach 12stündigem Stehen im zugekorkten Kölbchen wird von einer geringen entstandenen Trübung abfiltriert, mit 20 ccm Wasser verdünnt und mit Kohlensäure gesättigt. Der ausgefallene Niederschlag wird nach dem Abfiltrieren mit wenig Wasser gewaschen und im Exsikkator getrocknet: 36 mg β-Dioxim vom Schmp. 148—150°; durch Zusatz von verd. Salzsäure fallen aus der wässrigen Lösung weitere 10 mg aus; zusammen etwa 60 % der Theorie. Mit Äther lassen sich aus der salzsauren Lösung 85 mg einer halbfesten Masse extrahieren, aus der beim Erhitzen etwa 75 mg Benzoesäure wegsublimieren, der Rückstand bildet ein aromatisch riechendes Öl.

Zur vollständigen Identifizierung wird das zurückerhaltene β-Dioxim nochmals benzoyliert. Es liefert ein ziemlich reines Produkt vom Schmp. 140—141° in einer Ausbeute von etwa 80 % der Theorie.

Die Verseifung des β-Benzoyldioxims verläuft also zu 60 % in gewünschter Richtung, zu etwa 40 % tritt Spaltung ein.

### δ-m-Methyl-benzil-dioxim (δ-Dioxim).

2 g β-Monoxim werden in 50 ccm 15prozentiger Natronlauge gelöst und unter Umschütteln in kleinen Portionen mit 4,0 g festem Hydroxylaminchlorhydrat versetzt. Die anfangs intensiv gelbe Flüssigkeit bleibt einen Tag bei Zimmertemperatur verschlossen stehen, bis ein Farbrückgang nicht mehr zu beobachten ist. Die fast farblose, etwas trübe Lösung wird mit Eiswasser und sehr verd. Salzsäure versetzt, dabei scheidet sich eine zähe, voluminöse Masse aus, die mit Wasser gewaschen und direkt im Exsikkator getrocknet wird. Das hellbraun gefärbte, spröde Produkt schmilzt bei 134° unter Zersetzung. Aus Benzol umkristallisiert ist es schwach rosa gefärbt und zeigt einen doppelten Schmelzpunkt von 69—75°, bzw. 134°, beide unscharf.

Diese Substanz wurde mehrmals aus Benzol umkristallisiert und wiederholt analysiert; die gefundenen Werte lagen schwankend zwischen denen, die sich für benzolfreies Dioxim und für ein Präparat mit 1 Mol Kristallbenzol berechnen.

Eine abgewogene Menge benzolhaltigen δ-Dioxims wurde einige Tage im Vakuum über konz. Schwefelsäure gestellt: eine Gewichtsabnahme war nicht eingetreten.

0,4422 g frisch umkristallisiertes δ-Dioxim wurde in einem Porzellanschiffchen bei 12-14 mm über siedendem Wasser im Vakuumtrockner erhitzt. Die Substanz sinterte sofort zusammen, blähte sich nach fünf Minuten unter Gasentwicklung auf und war nach weiteren 10 Minuten zu einer schwach gelben Masse zusammengeschmolzen, die noch Gasblasen entwickelte. Im Verlauf einer halben Stunde hellte sich die Schmelze auf und erstarrte schließlich ganz. Dann wurde das Porzellanschiffchen mit der Substanz sofort in einen Schwefelsäure-Exsikkator gestellt und nach dem Erkalten gewogen.

| | |
|---|---|
| Gewicht der Substanz mit Schiffchen am Anfang | 3,6100 g |
| Gewicht der Substanz mit Schiffchen nach einer Stunde Erhitzens | 3,5325 g |
| Gewichtsverlust | 0,0775 g |

0,4422 g Substanz verloren also 0,0775 g, entsprechend 17,52 %.
Schmelzpunkt der Substanz vor dem Erhitzen 136° unscharf,
Schmelzpunkt der Substanz nach 1 Stde. Erhitzens 126° unscharf.

Die zerkleinerte Substanz wurde nochmals bei 14 mm und 100° erhitzt:

| | |
|---|---|
| Anfangsgewicht | 3,5085 g (mit Schiffchen) |
| Gewicht nach ½ Stunde Erhitzens | 3,5068 g (mit Schiffchen) |
| Gewicht nach 1 weiteren Stunde | 3,5065 g (mit Schiffchen) |
| Gewicht nach 1 weiteren Stunde | 3,5066 g (mit Schiffchen) |
| Verlust | 0,0020 g |

0,3407 g Substanz verloren 0,0020 g, entsprechend 0,6 %.
Gesamtverlust: Gef. 18 % Ber. f. 1 Mol $C_6H_6$ 23,5 %.

Analyse dieser Substanz (vom Schmelzpunkt 125—128° unscharf):

0,1377 g Subst.: 0,3620 g $CO_2$, 0,0686 g $H_2O$. — 0,1000 g Subst.: 11,7 ccm trock. N (21,5°, 744 mm).

| | | | |
|---|---|---|---|
| $C_{15}H_{14}O_2N_2$ (254,1) Ber. | C 70,84 | H 5,55 | N 11,03 |
| Gef. | C 71,72 | H 5,57 | N 12,07. |

Es wurde nun versucht, das δ-Dioxim über sein Natriumsalz zu reinigen. Etwa 1,0 g benzolhaltiges δ-Dioxim wurde mit wenig 10prozentiger Natronlauge erwärmt. Beim Zugeben von etwas Wasser schied sich das Benzol in Form von Öltröpfchen ab; beim Kratzen kristallisierte das Natriumsalz als weißes Pulver aus. Dieses wurde abfiltriert und aus wenig heißem Wasser umkristallisiert.

0,2634 g Subst.: 0,1947 g $Na_2SO_4$.

$C_{15}H_{12}O_2N_2Na_2$ (298,1) Ber. Na 15,43 Gef. Na 15,60.

Das Natriumsalz ist in Wasser schwer löslich; erst in etwa der 100fachen Menge Wasser ist es in der Siedehitze in Lösung zu bringen. Sättigt man diese Lösung nach Abkühlung auf 0° und Verdünnen mit der dreifachen Menge Wasser mit Kohlensäure, so fällt ein zäher Körper aus, der im Exsikkator erst im Verlauf von mehreren Monaten erhärtet; er ist grau gefärbt und ergab folgende Analyse:

0,1528 g Subst.: 0,4006 g $CO_2$, 0,0778 g $H_2O$. — 0,0896 g Subst.: 9,2 ccm trock. N (16°, 729 mm).

| | | | |
|---|---|---|---|
| $C_{15}H_{14}O_2N_2$ (254,1) Ber. | C 70,84 | H 5,55 | N 11,03 |
| Gef. | C 71,50 | H 5,70 | N 11,63. |

Der Ausfall der Analyse läßt auf geringe Beimengung von Anhydrid schließen. Schmelzpunkt dieses Präparates: 141° scharf.

Zur Verarbeitung auf Derivate erhält man das δ-Dioxim am besten auf folgendem Weg:

2,0 g β-Monoxim werden in 60 ccm 10prozentiger Natronlauge unter schwachem Erwärmen gelöst und in die eisgekühlte Lösung 4 g festes Hydroxylaminchlorhydrat in kleinen Portionen eingetragen. Nach 16stündigem Stehen bei Zimmertemperatur ist die Lösung fast entfärbt; sie wird in Eiswasser gegossen und mit Kohlensäure gesättigt. Der fast rein weiße Niederschlag wird schnell mit eiskaltem Wasser gewaschen und im Exsikkator bis zur spröden Konsistenz getrocknet, dann aus Benzol umkristallisiert. Die Ausbeute der Oximierung beträgt 75—80 % der Theorie.

In fast allen organischen Lösungsmitteln, wie Äther, Alkohol, Methylalkohol und Schwefelkohlenstoff ist das δ-Dioxim spielend löslich, aus Petroläther wurde trotz langsamer Abkühlung der heißen Lösung stets ein zähes Öl erhalten. Beim Ausfällen aus seiner alkalischen Lösung mit Mineral- oder Kohlensäure bildet das δ-Dioxim vermutlich ein Hydrat, das stets Anlaß zur Entstehung einer halbfesten Masse gibt.

Die benzolische Mutterlauge schied nach Eindampfen und längerem Stehen schleimige Kristalle ab, die nach Abpressen auf Ton höher als 270° schmolzen. Das zerriebene Pulver wurde in Alkohol bei etwa 40—50° gelöst, die etwas trübe Flüssigkeit filtriert und vier Tage in einem offenen Erlenmeyer stehen gelassen. Es schied sich wenig eines weißen Pulvers ab, welches, abfiltriert und getrocknet, über 315° schmolz. Die alkoholische Mutterlauge war nach zwei Wochen völlig eingedunstet. Auf dem Boden des Gefäßes fanden sich rosettenartig angeordnete, stachlige Kristallhäufchen vom Schmelzpunkt 151°, an der Wandung des Kölbchens asbestartige Nadeln vom Schmelzpunkt 205—212° unter Zersetzung. Beide Substanzen wurden nicht eingehender untersucht.

### Phenyl-m-tolyl-furoxan.

0,5 g δ-Dioxim (benzolhaltig) werden in 5 ccm 10prozentiger Natronlauge gelöst und in 20 ccm einer eiskalten, frisch bereiteten Natriumhypochloritlösung[1]) (10prozentige Natronlauge mit Chlor in der Kälte gesättigt) gegossen. Es tritt sofort eine starke Trü-

[1]) Vorschrift von G. Ponzio, C. 1906, I, 1700.

bung ein, und es scheidet sich schließlich ein gelbes Öl ab, das nach mehrtägigem Stehen in Eis beim Anreiben mit Methylalkohol erstarrt. Es wird gründlich mit Wasser gewaschen und auf Ton gepreßt. Schmp. 68—72°. Ausbeute quantitativ. Durch Umkristallisieren aus Methylalkohol steigt der Schmelzpunkt auf 77,5°.

0,1438 g Subst.: 0,3776 g $CO_2$, 0,0590 g $H_2O$. — 0,1296 g Subst.: 13,2 ccm trock. N (22°, 738 mm).

| | | | |
|---|---|---|---|
| $C_{15}H_{12}O_2N$ (252,1) Ber. | C 71,40 | H 4,80 | N 11,11 |
| Gef. | C 71,64 | H 4,95 | N 11,28 |

Das Phenyl-m-tolyl-furoxan bildet farblose, glänzende Blättchen, es ist in Benzol, Aceton und Äther leicht, in Alkohol und Methylalkohol schwer löslich. Die Schmelze neigt zur Überkaltung und erstarrt erst auf Zusatz eines Keimes, und zwar zu schönen Kristallen.

### Die **Reduktion des Phenyl-m-tolyl-furoxans**

wurde entsprechend dem Verfahren von A. Angeli[1]) zur Reduktion des Diphenylfuroxans ausgeführt, nur wurde die Temperatur niedriger gehalten und die Einwirkungsdauer beschränkt.

In eine Lösung von 182 mg Furoxan in 3 ccm Methylalkohol trägt man 370 mg Zinkstaub ein und läßt dann 130 mg Eisessig, in 1 ccm Alkohol gelöst, zutropfen. Darauf wird eine halbe Stunde auf 30° erwärmt, vom Zinkstaub abfiltriert und in Eiswasser gegossen. Die ausgefallene halbfeste Masse erhärtet nach eintägigem Stehen und schmilzt bei 136—138° unscharf. Die Mischprobe mit δ-Dioxim, welches über das Natriumsalz hergestellt war (s. Seite 40), ergibt keine Depression.

### **Dibenzoyl-δ-m-methyl-benzil-dioxim** (δ-Benzoyldioxim).

1,00 g (benzolhaltiges) δ-Dioxim wird in 5,00 g Pyridin kalt gelöst und mit 1,25 g Benzoylchlorid unter Eiskühlung versetzt. Es scheidet sich wie bei den anderen Benzoylierungen unter Erwärmung ein weißer Kristallbrei ab. Nach 20stündigem Stehen im verschlossenen Erlenmeyer bei Zimmertemperatur trägt man das Gemisch in eiskalte verd. Schwefelsäure ein und extrahiert

[1]) B. 25, 1959 (1892).

das ausgefallene Öl sofort mit viel Äther. Dabei bildet sich an der Grenzschicht ein weißer, pulvriger Niederschlag, der abfiltriert und mit Äther gewaschen wird. Er riecht kaum mehr nach Pyridin und verflüssigt sich bei 147—148°. Der ätherlösliche Teil wird etwas eingeengt und das ausgefallene, weniger reine Produkt nach dem Waschen mit Äther (Schmp. 146°) mit dem oben erhaltenen vereinigt. Nach dem völligen Verdunsten des Äthers verbleiben schmierige Kristalle, aus denen etwas Benzoesäure isoliert werden kann.

Die Ausbeuten an rohem Benzoylderivat betragen bei den verschiedenen Darstellungen im Mittel 65 % der Theorie. Durch Umkristallisieren aus Methylalkohol steigt der Schmelzpunkt auf 152°.

0,1301 g Subst.: 0,3605 g $CO_2$, 0,0575 g $H_2O$. — 0,1310 g Subst.: 7,3 ccm trock. N (20°, 730 mm).

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| $C_{29}H_{22}O_4N_2$ (462,2) | Ber. C 75,29 | H 4,80 | N 6,06 |
| | Gef. C 75,59 | H 4,95 | N 6,26 |

Das δ-Dibenzoyldioxim kristallisiert in langen Plättchen und ist in Benzol und Pyridin leicht, in Methylalkohol, Alkohol und Äther schwer löslich, doch löst es sich von den bisher erhaltenen drei Dibenzoyldioximen am leichtesten in Äther.

Bei der Herstellung wurde einmal anstatt des erwarteten Produkts ein solches vom Schmelzpunkt 124° erhalten, das zu keiner weiteren Untersuchung gelangte. Die methylalkoholische Mutterlauge vom Umkristallisieren des δ-Dibenzoyldioxims hinterließ nach teilweisem Abdunsten des Lösungsmittels ein Kristallgemisch, aus dem Plättchen und Nadeln voneinander getrennt werden konnten. Die ersteren schmolzen bei 151° und wurden mittels Mischprobe als δ-Dibenzoyldioxim erkannt. Die feinen Nadeln, welche sich unscharf bei 170° verflüssigten, sind mit keinem der bisher erhaltenen Derivate identisch; da zu wenig Substanz vorhanden war, wurde auf die nähere Untersuchung verzichtet.

### Verseifung des Dibenzoyl-δ-Dioxims.

I. 230 mg Dibenzoylderivat wurden mit 10prozentiger Natronlauge übergossen und wegen der schweren Benetzbarkeit kräftig geschüttelt. Nach fünftägigem Stehen im verschlossenen Kölbchen wurde das Kristallpulver abfiltriert und mit Wasser bis zur neu-

tralen Reaktion gewaschen. Nach dem Trocknen zeigten die erhaltenen 210 mg einen Schmelzpunkt von 150—151 °. Durch die Mischprobe wurden sie als unverändertes δ-Dibenzoyldioxim identifiziert. Die alkalische Mutterlauge schied beim Ansäuern Spuren von Benzoesäure ab.

Derselbe Versuch, nur das Gemisch 20 Tage stehen gelassen, lieferte ebenfalls das Ausgangsmaterial fast quantitativ zurück.

Eine völlige, aber unglatte Verseifung wurde auf folgende Weise erzielt.

II. 180 mg δ-Dibenzoyldioxim, in 3 ccm Alkohol heiß gelöst, wurden mit demselben Volumen 10prozentiger Natronlauge versetzt. Die klare Lösung blieb über Nacht verschlossen stehen und schied nach dem Verdünnen mit der doppelten Menge Wasser ein Öl ab, das mit Äther extrahiert wurde. Die Ätherlösung wusch man mit verdünnter Natronlauge, schüttelte sie dann gut mit Wasser und trocknete sie schließlich mit Chlorcalcium. Nach Verdampfen des Äthers hinterblieben 45 mg eines farb- und geruchlosen Öles (Anhydrid, vgl. unten). Die wässerige Lösung, mit 30prozentiger Schwefelsäure angesäuert, verwandelte sich in eine trübe Flüssigkeit. Nach mehrstündigem Stehen in Eis wurde ausgeäthert, mit Chlorcalcium getrocknet und der Äther im Vakuum verdampft. Der Rückstand bestand aus 80 mg weißer, schlecht ausgebildeter Kristalle, die in wenig Benzol gelöst wurden. Die Lösung verdampfte bei Zimmertemperatur etwas und blieb dann 1 Tag verschlossen stehen. Es kristallisierten breite Nadeln vom Schmelzpunkt 134—135 ° aus. Die Mischprobe erwies sie als δ-Dioxim. In der benzolischen Mutterlauge fand sich nach weiterem Eindunsten noch Benzoesäure vom Schmelzpunkt 121 ° (Sublimationsprobe).

III. 107 mg δ-Dibenzoyldioxim werden mit 10 g 10prozentiger Natronlauge 8 Stunden am Steigrohr gekocht. Das allmählich ausgeschiedene Öl wird in Äther aufgenommen, dieser mit Chlorcalcium getrocknet und verdampft. Der Rückstand besteht aus 50 mg eines farb- und geruchlosen Öles. Die alkalische Mutterlauge ergibt nach dem Ansäuern mit verdünnter Salzsäure etwa 40 mg Benzoesäure (Schmp. 120,5 °, Sublimationsprobe).

Das sowohl bei II. als auch bei III. erhaltene Öl konnte weder durch Abkühlen noch durch Anreiben zum Erstarren gebracht werden.

IV. Es wurde nun noch versucht, das Anhydrid auf dem Wege über das

**Diacetyl-δ-m-methyl-benzil-dioxim** (δ-Acetyldioxim)

fest zu erhalten. Zu diesem Zweck wurden 0,5 g δ-Dioxim in 2,5 g Essigsäureanhydrid bei — 10° bis — 12° gelöst und die klare Lösung 5 Stunden in der Kälte stehen gelassen. Sie schied beim Gießen über Eis ein Öl aus, das sofort in Äther aufgenommen wurde. Dieser wurde mit Natriumbikarbonat gewaschen, mit Chlorcalcium getrocknet und verdampft. Der ölige Rückstand ließ sich nicht zum Kristallisieren bringen.

**Die Verseifung des Diacetyl-δ-dioxims**

geschah mit der 15fachen Menge kalter 2n-Natronlauge unter öfterem Umschütteln, während zweier Tage. Dabei entstand zu etwa 60 % das Anhydrid als Öl (unlöslich in Natronlauge) und zu 30 % α-Dioxim (Schmp. 202—204°; Mischprobe).

**Phenyl-m-tolyl-furazan** („Anhydrid").

In festem Zustand konnte das Anhydrid nicht erhalten werden. Seine Bildung wurde schon bei verschiedenen Reaktionen beschrieben: So entsteht es zu etwa 50 % beim Erhitzen von δ-Dioxim (s. Seite 35) mit 10prozentiger Natronlauge. Bei der Darstellung des β-Dioxims (s. Seite 36) muß vor der Behandlung mit Schwefelkohlenstoff der geringe, alkaliunlösliche Teil mit Äther abgetrennt werden.

Die auf diese Weise erhaltenen Öle unterwarf man einer Destillation im Hochvakuum. Etwa 300 mg wurden in einem zugeschmolzenen Fraktionnierkölbchen mit eingelegten Platinschnitzeln auf dem Metallbad destilliert. Die mit Kältemischung gekühlte Vorlage war direkt mit einer Quecksilber-Dampfpumpe verbunden. Bei 0,1—0,2 mm Druck destillierte der größte Teil zwischen 175° und 185° über; der Rückstand war sehr gering, rotbraun gefärbt und halbfest. Das ölige Destillat hatte eine schwach gelbe

Farbe, war eher dünnflüssiger als das Rohprodukt und konnte ebensowenig zur Kristallisation gebracht werden.

Die bei der Verseifung des Dibenzoyl- und Diacetyl-$\delta$-Dioxims unter II., III. und IV. erhaltenen farblosen Öle wurden gemeinsam nochmals in Äther aufgenommen und mit verdünnter Natronlauge und Wasser gewaschen. Nach dem Trocknen und Verdampfen des Äthers wurde das Öl im Vakuumexsikkator bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Es ließ sich auch nicht in den festen Zustand überführen und wurde ebenfalls im Hochvakuum destilliert, wobei, wie oben, fast die ganze Menge als leichtflüssiges Öl bei etwa 180° überging.

Dieses Öl wurde analysiert.

4,530 mg Subst.: 12,720 mg $CO_2$, 2,15 mg $H_2O$. — 0,1036 g Subst.: 11,4 ccm trock. N (20°, 734 mm),

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| $C_{15}H_{12}ON_2$ (236,1) | Ber. | C 76,24 | H 5,12 | N 11,87 |
| | Gef. | C 76,60 | H 5,31 | N 12,23 |

Die Analyse stimmt fast genau auf das Anhydrid. Nach seinen Eigenschaften (leichte Löslichkeit in den meisten organischen Lösungsmitteln, Beständigkeit gegen kochendes Alkali) dürfte kein Zweifel bestehen, daß es sich tatsächlich um das gesuchte Dioximanhydrid handelt.

Die vorliegende Arbeit wurde im chemischen Laboratorium der Universität Tübingen auf Veranlassung und unter Leitung von Herrn Prof. Dr. J. Meisenheimer ausgeführt.

Es ist mir ein besonderes Bedürfnis, meinem hochverehrten Lehrer und Chef

Herrn Prof. Dr. J. Meisenheimer

für das mir während meiner Studienzeit und insbesondere während der Ausführung dieser Arbeit stets entgegengebrachte Interesse und Wohlwollen meinen herzlichsten Dank auszusprechen.

# Lebenslauf.

Am 24. Mai 1904 wurde ich, Hans Otto Kauffmann, als Sohn des Professors Dr. Hugo Kauffmann und seiner Frau Martha, geb. Schloß, in Stuttgart geboren. Daselbst besuchte ich das Realgymnasium, das ich im März 1922 mit dem Reifezeugnis verließ. Von Ostern 1922 bis Ostern 1923 widmete ich mich auf der Technischen Hochschule Stuttgart dem Studium der Chemie und setzte dieses an der Universität in Tübingen fort. Am 19. Februar 1924 bestand ich dort das Verbandsvorexamen und am 26. März 1925 das Doktorandum. Die Doktorarbeit wurde im Herbst 1926 abgeschlossen.